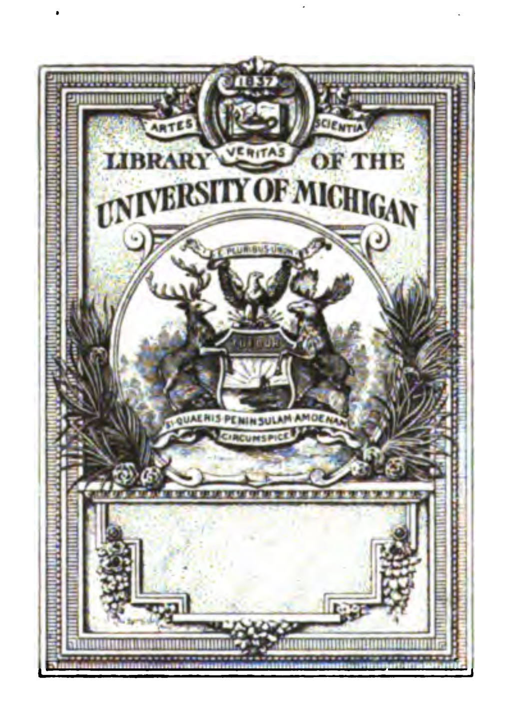

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

(ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT)

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD

Privatdozent an der Universität Leipzig

BAND V

(1913—1914)

Mit 95 Abbildungen im Text



DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1914

INHALTS-VERZEICHNIS

(Ein Autoren-Register befindet sich am Schluß dieses Bandes)

Beiträge zur Kenntnis der Gallerten, besonders der Stärkegallerten.

Von Arthur Meyer (Marburg).

(Eingegangen am 20. Juni 1913)

Inhalt:

Ueber die physikalisch-chemische Natur der Stärkekörner, Stärkelösung und Stärkegallerte findet man in den Lehrbüchern der Kolloidchemie sehr wenig. Ich habe in einer 1895 verfaßten Arbeit: „Untersuchungen über die Stärkekörner" manches über diese Materie mitgeteilt, was der Beachtung wert gewesen wäre. Vorzüglich habe ich dort schon die Auffassung, daß die Gallerte der Stärke aus zwei Phasen, einer leichtflüssigen, welche das Dispersionsmittel bildet, und einer zähflüssigen, welche sich in Tröpfchen ausscheidet und aus einer Lösung von Wasser in Amylose besteht, begründet, habe auch schon die Salizylsäure zum Vergleich herbeigezogen (siehe S. 18). Aehnlich hat sich erst J. M. van Bemmelen 1898 über andere Gallerte ausgesprochen (W. B. Hardy [1900], 338)*).

*) Die genauen Literaturangaben siehe am Schlusse der Arbeit.

Auch die begründete Unterscheidung von Porenquellung und Lösungsquellung ist dort zum ersten Male gemacht worden.

Es wird vielleicht nicht ganz ohne Interesse sein, wenn ich die Resultate der genannten und einer neuerdings von mir über die Stärkelösung angestellten Untersuchung kurz zusammenfasse. Da ich weiß wie schwierig es ist, sich in die komplizierten Materien hineinzudenken, möchte ich dem Leser übrigens empfehlen, gleich von vornherein einmal einen Blick in das Kapitel XII zu werfen.

Ich habe 1895 gezeigt, daß die sich mit Jod rein blau färbenden Stärkekörner[1]) aus zwei Substanzen bestehen, aus der α- und der β-Amylose. Die α-Amylose könnte ein Anhydrid der β-Amylose sein, doch ist kein exakter Beweis für diese Annahme erbracht (1895, S. 12 und S. 14). Sie färbt sich im gelösten Zustande mit Jod schwach rötlich (siehe S. 11); in Wasser von 65° löst sie sich nicht, wohl aber in Wasser von 136°. Die Lösung besitzt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dieselbe spezifische Drehung ($[\alpha]$ D = 198,8) wie die Lösung von β-Amylose und färbt sich wie diese mit Jod blau. Die β-Amylose färbt sich im kristallisierten Zustande mit Jod blau, ist in Wasser von 30° unlöslich (siehe S. 21), ihre Kriställchen werden aber durch Wasser von ungefähr 70° in Tröpfchen einer sehr zähflüssigen Lösung von wenig Wasser in viel Amylose verwandelt (amylosige Wasserlösung), die sich mit Wasser nicht mischen.

Bei 138° löst sich die α-Amylose und die β-Amylose und es entsteht deshalb, wenn wir Stärkekörner in Wasser bei dieser Temperatur lösen, eine Lösung der α- und β-Amylose. Ob dabei die α-Amylose in β-Amylose umgewandelt wird, wissen wir nicht sicher, doch ist es sehr wahrscheinlich (1895, S. 12 und 13).

I. Makroskopische Eigenschaften der bei 138° dargestellten kolloiden Lösung von Amylose in Wasser.

Zu den in dem Folgenden beschriebenen Versuchen wurde Arrowrootstärke benutzt, welche mit sehr verdünntem Salmiakgeist (1895, siehe S. 75) sehr sorgfältig ausgewaschen worden war; sie enthielt 15,9 Proz. Wasser. Alle Angaben über die Konzentration beziehen sich auf diese wasserhaltige Stärke.

Die Stärke wurde mit der gewünschten Menge Wasser in gewöhnliche 10 cm lange, 18 mm weite Röhren aus Jenenser Glas ein-

[1]) In sich mit Jod rot färbenden Stärkekörnern kann Amyloerythrin, Amylodextrin und Dextrin vorkommen (siehe Arthur Meyer, 175 [1907]).

geschmolzen, zuerst unter Schütteln auf 70°, dann im Paraffinbade auf 138 bis 140° 5 Minuten lang erwärmt (1895, S. 15).

Wie ich 1895 (siehe S. 21) angab, brauchen die Stärkekörner (Kartoffelstärke) mehr als die Hälfte ihres Gewichtes Wasser zum Verquellen und müssen auch zur Lösung bei 138° eine genügende Wassermenge haben. 10prozentige Lösungen lassen sich leicht, 15prozentige schon schwierig darstellen. Bei Anwendung von Arrowroot blieben bei Anwendung von 20 Proz. Stärke immer Klumpen von Stärke ungelöst, während ich früher aus Kartoffelstärke 30prozentige Lösungen (siehe S. 15) hergestellt habe. Es hängt das vielleicht mit dem höheren Gehalt des Arrowroots an α-Amylose zusammen.

Es wurden ein- bis zehnprozentige Lösungen der Amylose hergestellt und auf ihr Verhalten untersucht. Die Lösungen sind bei 138° alle farblos, völlig klar durchsichtig. Man kann sie alle, wenn man sie am Erstarren hindert, durch dichtes Filtrierpapier filtrieren. Alle Lösungen opalisieren schwach[1]), am schwächsten die zehnprozentige Lösung.

Alle Lösungen zeigen das Tyndallphänomen schön, und das Licht des Lichtkegels erweist sich linear polarisiert.

Alle Lösungen sind leichtflüssig; die zehnprozentige hat ungefähr die Konsistenz einer Rohrzuckerlösung von 5 Wasser + 7 Zucker.

Es fragt sich nun, wie man die geschilderten Tatsachen auslegen soll. Mit Rücksicht auf das nachher zu schildernde Verhalten der schnell auf 18° abgekühlten Lösungen kann man annehmen, daß die Amylose bei 138° mindestens zum allergrößten Teil molekulardispers gelöst ist.

Das Molekül der Stärkesubstanz, der Amylose, ist sicher sehr groß. Das von mir rein dargestellte Amylodextrin ist eine Substanz, welche aus Amylose durch alle diejenigen Agenzien entsteht, die eine Spaltung des Amylosemoleküls bewirken (siehe S. 29), und ist schon darnach als ein Spaltungsprodukt der Amylose zu betrachten. Die Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung, welche reines Amylodextrin bewirkt, durch F. W. Küster (siehe S. 35) ergab, daß das Molekül des Amylodextrins anscheinend größer ist als 10000. Man darf darnach vermuten, daß das Molekül der Amylose größer als 20000 ist. Sein Durchmesser müßte also mindestens auf 0,001 μ geschätzt werden.

---

[1]) Ich habe die Lösungen (1895, S. 15) als „nicht opalisierend" bezeichnet, das ist jedoch nicht richtig; allerdings opalisieren die Lösungen höherer Konzentration nur äußerst schwach, aber immerhin in erkennbarem Maße.

Suspensionen so großer Moleküle müssen die Eigenschaften kolloider Lösungen zeigen. Das Auftreten des Tyndallphänomens ist für sie verständlich, und wir werden erwarten, daß schon bei schneller Abkühlung das bekannte Bestreben der sehr großen Moleküle, sich zu größeren Komplexen zusammenzulagern, hervortreten wird. Schon Rohrzucker zeigt in konzentrierten Lösungen die Tyndallerscheinung (Ostwald [1909], 219). Die Erscheinung, welche eben abgekühlte Lösungen im Ultrakondensor zeigen, könnte für das schnelle Zusammenlagern der Moleküle sprechen.

Aber diese Anschauung entspricht sehr wahrscheinlich dem Sachverhalte nicht. Ich habe aus meinen früheren Untersuchungen geschlossen, daß die meist amikroskopischen Trichiten der Stärkekörner sich bei der Quellung der Stärkekörner in mikroskopisch nicht einzeln sichtbare (1895, S. 16), also amikroskopische und submikroskopische Tröpfchen der amylosigen Wasserlösung verwandeln. Ich habe dann ferner gezeigt, daß (1895, S. 17) man aus verquollenen Stärkekörnern eine kolloide Lösung herstellen kann, in welcher bei sorgfältigster mikroskopischer Untersuchung keine Spur der dispersen Phase zu erkennen ist. Man braucht nur 2 g Stärkekörner mit 100 g Wasser bei 100° mittels eines Eierschneeschlägers 10 bis 15 Minuten zu schlagen, dann verteilen sich die amikroskopischen Tröpfchen der verquollenen Stärkekörner gleichmäßig im Dispersionsmittel. Eine ganz ähnliche kolloide Lösung der Amylose entsteht leichter, wenn man die verquollenen Stärkekörner mit Wasser auf 138°, also bis vor die Temperatur erhitzt, bei welcher sich die Amylose zu zersetzen beginnt.

Daß es sich hierbei auch nur um Verteilung der vorhandenen Tröpfchen, nicht um die Entstehung einer molekulardispersen Lösung handelt, geht schon daraus hervor, daß Klumpen von Stärkekleister, die beim Verquellen eines Gemisches von 5 bis 10 g Wasser im Rohre entstehen, sich auch bei längerem Erhitzen der Masse auf 140°, ja selbst bei öfterem Umschütteln nicht lösen. Es kommt eben bei Bereitung dieser Lösungen wesentlich darauf an, daß die Verquellung der Stärkekörner vor dem Einlegen der Röhren in das auf 138° erwärmte Paraffinbad eine ganz gleichmäßige und genügende ist. Die locker gelagerten Tröpfchen der amylosigen Wasserlösung (siehe S. 16) trennen sich dann bei 138° leicht voneinander. Diese kleinsten Tröpfchen, welche direkt aus den Trichiten entstanden, sind also einphasige, zähflüssige, homogene Gebilde. Wir könnten die flüssige disperse Phase emulsoider Lösungen als Hyle bezeichnen, die, bei denen das in „fester" Lösung

befindliche Lösungsmittel Wasser ist, als Hydrohyle (siehe A. Meyer 1906, S. 314) wenn die Zahl der in der Kolloidchemie gebräuchlichen Namen dadurch nicht unnötig vermehrt würde. Als Sol dürfen wir die Substanz des einzelnen Tröpfchens selbstverständlich nicht bezeichnen. Unser Sol, die kolloide Lösung der Amylose, besteht also aus Hydrohyletröpfchen der Amylose als disperse Phase, in einem Dispersionsmittel, welches, wie wir sehen werden, wahrscheinlich fast reines Wasser ist.

Das Vorkommen relativ großer Tröpfchen in den Stärkelösungen läßt sich wohl am besten so erklären, daß auch bei 138° ein Zusammenfließen kleinster Tröpfchen zu größeren eintreten kann. Jedenfalls ist das Sol der Amylose, welches wir bei 138 bis 140° aus Kleister erhalten, unregelmäßig inhomogen, denn es finden sich in kleinsten Mengen des Sols sehr verschieden große Partikel des Hydrohyls.

II. Die Struktur eben erkalteter, bei 138° hergestellter Lösungen von Amylose.

Zur Untersuchung der Lösungen wie auch der später zu behandelnden Gallerten wurden benutzt:

1. Ein Mikroskop von Zeiss.
2. Zu den feinsten Untersuchungen im Hellfeld das Apochromat 2 mm, Apert. 1,4 und Kompensationsokular 12.
3. Zu den feinsten Untersuchungen im Dunkelfelde das System E mit Dunkelfeldblende und Kompensationsokular 12.
4. Der Ultrakondensor (Uk) von Leitz mit der Liliputlampe von Leitz von 4 bis 5 Amp. oder einer Gleichstrombogenlampe für 26 Amp.
5. Der konzentrische Spiegelkondensor für Dunkelfeldbeleuchtung von Leitz (Jentzsch) (Ks) unter Verwendung von Glas- oder Quarzobjektivträgern und Glas- oder Quarzdeckgläsern. Meist wurde dabei mit der Nernstlampe von Zeiss beleuchtet, seltener mit der Liliputbogenlampe. Gelegentlich wurde auch der gleichwertige Kardioidkondensor von Zeiss benutzt.
6. Größenmessungen wurden meist mit dem Messokular 3 oder 4 von Zeiss oder mit dem Okular-Schraubenmikrometer vorgenommen, seltener durch Zeichnen mit dem Zeichenapparate. Kleinste Größen konnten selbstverständlich nur geschätzt werden.

Bekanntermaßen sieht man mit dem Mikroskope im Hellfelde höchstens Teilchen von 0,1 Mikr. Mit den ultramikroskopischen

Einrichtungen kann man auch keine kleineren Teilchen als solche von 0,2 Mikr. ihrer Form nach erkennen, wohl aber unter günstigsten Bedingungen Teilchen bis hinab zu 0,005 Mikr. als Lichtscheibchen sichtbar machen (0,1 bis 0,005 = Submikronen). Noch kleinere Teilchen bewirken unter Umständen Aufhellung des Dunkelfeldes, wenn man die Beleuchtung gut reguliert.

Wenn der Brechungsexponent der dispersen Phase einer kolloiden Lösung relativ klein wird, gegenüber dem Dispersionsmittel, wie es bei der Amyloselösung der Fall ist, so wird die Erkennbarkeit kleiner Teilchen der dispersen Phase schwieriger und schon Teilchen von 0,04 Mikr. Größe verraten ihre Gegenwart dann vielleicht nicht mehr, ja es kann eventuell Erkennung noch größerer Teilchen unmöglich werden. Wenn die kolloiden Lösungen relativ konzentriert werden, so daß die disperse Phase in zu großer Menge im Sehfeld liegt, so wird die Auflösung der Struktur unter Umständen sehr erschwert. Man arbeitet dann besser mit dem Ks als mit dem Uk.

Um einen ungefähren Anhalt über die Dispersion der Amylose in den frisch hergestellten kolloiden Lösungen der Amylose zu erhalten, wurden bei verschiedener Temperatur hergestellte Lösungen untersucht:

0,05 prozentige Lösung; 10 Minuten 138°. Uk: Submikronen verschiedener Größe, die sich auf mäßig stark diffus erhelltem Grunde bewegen.

0,2 prozentige Lösung, die durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 138° hergestellt worden war.

Mikroskop: Alles, bis auf ein paar große Körnchen und Körnchengruppen ultramikroskopisch.

Uk: Außer wenigen Tröpfchen und Tröpfchengruppen von 2 bis 3 Mikr. Größe ein Gewimmel nicht ganz gleich großer Submikronen, sonst durch Amikronen aufgehellt. Die diffuse Aufhellung ist polarisiert.

Eine Reihe in etwas verrschiedener Weise hergestellte fünfprozentige Lösungen wurden zugleich vergleichend untersucht:

10 Minuten bei 138° gehaltene Lösung.

Mikroskop: Nur einige wenige Teilchen von 2 bis 3 Mikr. Größe sichtbar.

Uk: Größere Teilchen (2 bis 3 Mikr.) nicht häufig. Viele Submikronen nicht gleicher Größe. Diffus erhellter Grund des Sehfeldes.

Ks: Wie vorher, nur Größenübergänge zwischen den Submikronen deutlicher zu sehen.

10 Minuten bei 138° erhitzt, jedoch je zweiminutenlange Erhitzung jeweilig durch 5 Minuten langes Schütteln der aus dem Paraffinbade herausgenommenen Lösung unterbrochen. Resultat nicht wesentlich gegenüber dem vorigen geändert.

5 Minuten auf 145° erhitzt. Uk: Nicht wesentlich anders als die vorhergehenden Portionen.

30 **Minuten bei 140°.** Auch hier keine wesentlich andere Erscheinung, vielleicht die Submikronen etwas gleichartiger.

Die Resultate der Untersuchung lassen sich dahin zusammenfassen, daß der größte Teil der Amylose in amikroskopischer Dispersion vorhanden ist.

Es tritt das am klarsten hervor, wenn man eine bei 138° frisch bereitete einprozentige Lösung mit einer gleichen im Ks vergleicht, die 25 Tage bei 2° gelegen hatte. Man bringt beide Lösungen in möglichst gleich dicker Schicht unter das Deckglas. Der Objektträger für die frisch bereitete Lösung wird stark erwärmt und auf einen erwärmten Tropfen von Wasser, welcher die Frontlinse des Ks bedeckt, aufgelegt, um die Abkühlung zu verzögern. Man sieht dann in der frischen Lösung mit Objektiv E und Kompensationsokular 12 im Sehfeld ungefähr 15 Mikronen von ungefähr 0,7 bis 0,3 Mikr. Größe neben einigen Submikronen und eine Aufhellung des Sehfeldes. Bei der anderen Lösung ist das Sehfeld dicht erfüllt mit ungefähr 0,5 Mikr. großen Körnchen der Phase Z, also der zähflüssigen amylosigen Wasserlösung. Man kann die in relativ großer Menge in der frisch bereiteten Lösung vorkommenden Mikronen und Submikronen nicht alle als Verunreinigungen der Amyloselösungen ansprechen, wenn man auch beachten muß, daß die Stärkekörner trotz der sorgfältigsten Waschung doch noch Plasmareste usw. enthalten könnten. Es macht den Eindruck, als hätten sich schon mehrfach größere Tröpfchen der Phase Z gebildet (vielleicht teilweise aus relativ großen Trichiten oder dichten Trichitengruppen), und zwar schon vor oder nach dem Erhitzen auf 138°.

Die vorkommenden Submikronen könnten ja allerdings auch beim Abkühlen schon entstanden sein, also auch Entmischungsprodukte einer molekulardispersen Lösung sein, doch spricht ihr gleichmäßiges Vorhandensein in allen Fällen nicht für diese Auffassung.

III. Bei niedriger Temperatur aufbewahrte Lösungen der Amylose.

Bei 138° hergestellte Lösungen der Amylose wurden zur Beobachtung der Entmischungsvorgänge in 18 mm dicken, 10 cm langen zugeschmolzenen Röhren bei den Temperaturen + 80, + 65, + 60, + 50, + 37, + 18, + 2° C längere Zeit liegen gelassen.

Ich beschreibe die an diesen Lösungen zu beobachtenden makroskopischen, mikroskopischen und ultramikroskopischen Erscheinungen, wie man sie sieht, wenn man die Lösungen möglichst schnell nach dem Herausnehmen aus dem konstant temperierten Raume bei 18° untersucht.

Zu bemerken ist, daß die Angaben über die Veränderungen der Lösungen und über die Struktur der entstandenen Gallerten nur genau für die Lösungen gelten, welche in Röhren der genannten Größe und Form aufbewahrt wurden.

Auch ist zu beachten, daß die Gallertbildung aus den Lösungen durch Aufnehmen und Bewegen der Röhren, auch wenn letzteres sehr gering ist, mehr oder weniger gestört wird. Dieser Punkt ist bei den hier mitgeteilten Beschreibungen nicht immer genügend berücksichtigt worden.

So z. B. erstarrten eine zehnprozentige und eine fünfprozentige Lösung bei ruhigem Liegen bei 2° zu festen, weißen Gallerten, während die zehnprozentige Lösung, als sie öfter aufgehoben und schwach bewegt wurde, nur breiig körnig wurde, die fünfprozentige Gallerte in Stücke zerfiel, die im Kondenswasser schwammen.

Aufbewahrt bei 80°.

Makroskopisch: Zehnprozentige Lösung. Nach 16 Tagen völlig ruhigen Liegens bei 80°, sofort nach dem Herausnehmen aus dem 80° heißen Wärmeschranke ist die Lösung klar durchsichtig, sehr schwach opalisierend, ganz leichtflüssig. Nur ganz geringe Mengen waren ausgeschieden und schwammen in der klaren Lösung. Bei 18° trübte sich diese Lösung nach 30 Minuten war aber dabei noch flüssig. Sie war nach 75 Minuten noch nicht erstarrt. Als sie nach 12 Stunden wieder untersucht wurde, war Erstarrung eingetreten.

Aufbewahrt bei 65°.

Makroskopisch: 0,2- bis 5prozentige Lösungen verändern sich in 14 Tagen kaum; vielleicht sind sie nach dieser Zeit etwas stärker opalisierend als anfangs.

Fünfprozentige Lösung. Nach 20 Tagen flockig getrübt; die Flöckchen lassen sich sofort zerschütteln.

Siebenprozentige Lösung. Nach 14 Tagen schwach schleimig flüssig.

Zehnprozentige Lösung. Die öfter bewegte Lösung nach 14 Tagen sirupartig leichtflüssig, doch stark flockig getrübt. Sie sind glasig durchscheinend, nicht weiß. Die Lösung bildet dabei außerdem innerhalb einiger Tage bis 3 und mehr Zentimeter lange Fäden aus, welche dadurch entstehen, daß sich an der Stelle, in welcher die Oberflächenhaut der Flüssigkeit die Glaswand berührt, Hydrohyletröpfchen ansammeln und sich zu Häutchen zusammenlagern. Beim Bewegen der Lösungen lösen sich die Häutchen von dem Orte ihrer Entstehung los und schwimmen als schmale fadenähnliche Bändchen in der Flüssigkeit.

M, Uk, Ks. Uk: Einprozentige Lösung. Nach 14 Tagen Flöckchen, welche aus Tröpfchen bestehen, deren größte 2 Mikr. groß sind.

Uk: Fünfprozentige Lösung. Nach 20 Tagen zahlreiche bis 6 Mikr. große Teilchen, Submikronen, vereinzelte Tröpfchenaggregate und diffus erhellter Grund.

Ks: Fünfprozentige Lösung, 20 Tage alt. Im Gesichtsfelde zahlreiche bis 10 Mikr. große Tröpfchenaggregate, sehr zahlreiche Tröpfchen von 0,3 bis 1 Mikr. Größe, zahlreiche Submikronen, diffus erhellter Grund.

Ks: Zehnprozentige Lösung. Nach 14 Tagen. Zahlreiche 1 bis 40 Mikr. große Tröpfenaggregate, aus Tröpfchen von 0,2 bis 1 Mikr. bestehend. Weniger zahlreiche noch größere Flocken. Mäßig zahlreiche Submikronen und schwache Aufhellung des Grundes.

Aufbewahrt bei 60°.

Makroskopisch: Zehnprozentige Lösung. Nach 1 Stunde unverändert; nach 2 Stunden Konsistenz eines dicken Zuckersirups; nach 6 Tagen haben sich aus der öfter aufgenommenen Lösung, die an sich fast klar ist, Gallertklumpen abgeschieden. Nach 8 Tagen ist die ganze Masse emulsionsartig, mattglasartig durchscheinerd geworden, und es liegen in ihr die Gallertklumpen ähnlich wie vorher. Nach 21 Tagen sieht sie noch ähnlich aus. Sie wird nun kräftig geschüttelt und so zu einer gleichmäßigen, grauen, emulsionsartig fließenden Masse.

M, Uk, Ks. Zehnprozentige Lösung. Nach 21 Tagen bei 18° auf den Objektträger gebracht, wo nachträgliche weitere Erstarrungein tritt. Wesentlich aus dichtkörnigen Kugeln bestehend von 12 Mikr. bis kleinstem mikroskopischen Durchmesser. Die Kugeln in eine amikroskopische, Submikronen umschließende Masse eingebettet.

Aufbewahrt bei 50°.

Makroskopisch: Zehnprozentige Lösung. Nach 16 Stunden. Trübe, halberstarrte, etwas zäh und emulsionsartig fließende Masse von grauem, nicht weißem Aussehen. Nach 24 Stunden ähnlich. Nach 5 Tagen einige Gallertbrocken in der mehrfach aufgenommenen Röhre, die in die emulsionsartige Masse eingebettet sind. Nach 17 Tagen nicht verändert. Die stark geschüttelte Masse wurde gleichmäßig, durchaus emulsionsartig.

M, Uk, Ks. Ks: Zehnprozentige Lösung. Nach 16 Stunden. Wesentlich nur aus körnig-trüben Kugeln bestehend. Die Kugeln von 12 Mikr. bis zu den kleinsten Größen, häufigst jedoch 6 Mikr. groß. Sie sind mäßig zähflüssig, lassen sich durch Verschieben des Deckglases deformieren und finden sich im Präparate in zahlreichen Zuständen des Zusammenfließens. Nach 17 Tagen nicht wesentlich anders.

Aufbewahrt bei 37°.

Makroskopisch: Fünfprozentige Lösung. Nach 2 Stunden etwas konsistenter als direkt nach dem Herausnehmen aus dem Paraffinbad; Konsistenz eines dünnen Zuckersirups, schwach opalisierend; nach 11 Tagen noch ebenso.

Sechsprozentige Lösung. Nach 2 Stunden wie Zuckersirup (5 + 9 Zucker) fließend; nach 22 Stunden dünn gallertartig fließend; nach 24 Stunden dick gallertartig fließend; nach 48 Stunden dicke, aber noch immer leicht bewegliche Gallerte; nach 10 Tagen Gallerte beim Bewegen brechend und die Stücke dann in der ausgeschiedenen F schwimmend, leicht beweglich, an sich formbeständig.

Siebenprozentige Lösung. Nach 2 Stunden fast völlig erstarrt, nach 3,5 Stunden völlig zur Gallerte erstarrt. Nach 11 Tagen weißlich graue,

trüb transparente, gut zusammenhängende, formbeständige schöne Gallerte, die etwas Flüssigkeit ausgeschieden hat.

Zehnprozentige Lösung (a). Die bei Entnahme aus dem Paraffinbade zuckersirupartig fließende Lösung, ist nach 30 Minuten noch flüssig; nach 1 Stunde zarte, noch leicht bewegliche Gallerte, die erst nach 4 Stunden undurchsichtiger wird und zu einer zarten Gallerte erstarrt, die sich bei ruhigem Liegen nicht verändert. Nach 7 Tagen brach sie leicht beim Bewegen und floß dann beim Bewegen langsam.

M, Uk, Ks. Ks: Fünfprozentige Lösung. 11 Tage. Viele sehr dicht gelagerte, sehr kleine Ultramikronen, in diffuser Aufhellung liegend. Beim Erkalten wachsen Zahl und Größe der Ultramikronen schnell.

Ks: Sechsprozentige Lösung. 10 Tage. Gallerte recht gleichmäßig strukturiert; die größten Tröpfchen, welche sie zusammensetzen, 0,5 Mikr. groß, die meisten viel kleiner, bis zur amikroskopischen Größe hinab.

Ks: Siebenprozentige Lösung. 11 Tage. Die Gallerte recht gleichmäßig zart strukturiert. Sehr zahlreiche Tropfen von 0,6—0,5 Durchmesser, sehr viele kleinere bis zur amikroskopischen Dimension hinab.

Ks: Zehnprozentige Lösung, die nicht erheblich bewegt wurde, 7 Tage alt. Eine wesentlich großkugelige Gallerte. Es finden sich als größte Kugeln solche von 25 Mikr., dann alle Uebergänge bis zu solchen von 0,3 Mikr. Amikroskopische, das Sehfeld aufhellende Substanz und Submikronen in äußerst geringer Menge vorhanden. Alle größeren Kugeln erscheinen deutlich, aber recht fein strukturiert, inhomogen; in allen sind mikroskopische Tröpfchen von höchstens 0,5 Mikr. in einiger Anzahl deutlich zu erkennen, sonst alles gleichmäßig unauflösbar, aber körnig trübe. Das durch die Kugeln hindurchdringende Licht wird durch den Nikol weitgehend ausgelöscht.

Ks: Zehnprozentige Lösung (d), die öfter bewegt wurde und deshalb trübgrau durchscheinend war und breiig emulsionsartig floß, als sie 6 Tage bei 37° gelegen hatte. Die ganze Masse bestand aus meist freiliegenden Kugeln von meist 8 bis 3 Mikr. Größe. Relativ wenig Tröpfchen geringerer Größe bis zur amikroskopischen Masse hinab, die kaum noch vorhanden war. Struktur der Kugeln wie bei voriger Lösung. Die Kugeln auffallend grobtropfig strukturiert, doch auch etwas amikroskopische Masse zwischen den Tröpfchen zeigend. Das Zusammenfließen von zwei Kugeln in Form eines biskuitförmigen Tropfens schön beobachtet.

Aufbewahrt bei 18°.

Makroskopisch: Dreiprozentige Lösung. Nach 1 Tage ganz dünnflüssig, sehr schwach schleimig. Nach 3 Tagen ebenso, Opaleszenz stark. Als sie weiter 24 Stunden bei + 2° gelegen hatte, war sie schleimiger und trüber geworden.

Fünfprozentige Lösung. Nach 1 Stunde schleimig fließende Gallerte. Nach 4 Stunden fast völlig erstarrt. Nach 20 Stunden zarte, aber völlig erstarrte Gallerte. Nach 9 Tagen zarte, völlig formelastische, nur schwach trübe, durchscheinende schöne Gallerte.

Sechsprozentige Lösung. Nach 1 Stunde dicke, aber noch bewegliche Gallerte. Nach 2 Stunden völlig erstarrt. Nach 7 Tagen ist die Gallerte

recht formbeständig, beim schwachen Schütteln kein Wasser abgebend. Trüb durchscheinend, nicht weiß.

Siebenprozentige Lösung. Nach 1 Stunde zur zarten Gallerte erstarrt; nach 2 Stunden undurchsichtiger. Weiter kaum verändert. Nach 9 Tagen relativ feste, formelastische, weißliche, noch durchscheinende Gallerte. Nach 12 Tagen wurde die Röhre aufgerichtet und wenig bewegt. Nach 14 Tagen hatte sich dann etwas Kondenswasser aus der fast weißen Gallerte ausgeschieden. Bis zum 26. Tage war das Kondenswasser vermehrt.

Achtprozentige Lösung. Nach 1 Stunde bei ruhigem Liegen vollkommen erstarrt. Sich weiter nicht auffällig verändernd. Nach 9 Tagen ähnlich wie die siebenprozentige Gallerte.

Zehnprozentige Lösung. Nach 20 Minuten trübe, zarte, bewegliche Gallerte. Nach 40 Minuten erstarrt, aber noch zart. Nach 1 Stunde, da öfter bewegt, noch beim Neigen vom Rande abfließend. Nach 32 Tagen weiße Gallerte, welche reichlich Kondenswasser abgeschieden hat. Alle Gallerten aus Lösungen, die bei 138° (5 Minuten) hergestellt worden waren. Eine zehnprozentige Lösung, die durch 5 Minuten langes Erhitzen bei 145° erhalten worden war, verhielt sich beim Erstarren genau wie die bei 138° hergestellte.

M, Uk, Ks. Ks: Dreiprozentige Lösung nach 3 Tagen. Wenig Mikronen (wesentlich Verunreinigungen), relativ wenig Submikronen, fast alles amikroskopisch verteilt. Als die Lösung darauf 24 Stunden bei 2° hingelegt worden war, fanden sich in der Lösung ungemein viele, meist 0,5 Mikr. große freie Körnchen. Dazwischen kaum noch amikroskopische Aufhellung.

Ks: Fünfprozentige Lösung, 9 Tage alt. Größte Tröpfchen 0,6 Mikr. groß. Sehr häufig sind Tröpfchen von 0,5 Mikr. Ferner alle Tröpfchengrößen bis 0,2 Mikr. hinab. Die Tröpfchen sind nicht alle kugelförmig, vielmehr sind sie nicht selten gestreckt oder unregelmäßig geformt, so wie wir es von größeren zusammenfließenden Tropfen kennen. Submikronen kaum zu finden, auch amikroskopische Massen kaum vorhanden.

Ks: Sechsprozentige Lösung, 7 Tage alt. Die Flöckchen der Gallerte Tröpfchen von 0,6 Mikr. an abwärts enthaltend, dazwischen Submikronen und amikroskopische Masse.

Ks: Achtprozentige Lösung, 9 Tage alt. Sehr viele eigenartig gebaute Kugeln von 5 Mikr. bis 0,2 Mikr. Größe. Die Kugeln waren von amikroskopischer Struktur, nur an der Peripherie waren sie mit äußerst kleinen Tröpfchen besetzt. Daneben viele massiv und homogen erscheinende Tröpfchen von 0,5 bis 0,2 Mikr. Größe. Submikronen kaum vorhanden, auch amikroskopische Substanz zwischen den Tröpfchen wohl kaum vorhanden.

Ks: Zehnprozentige Lösung bei 18°, beim Untersuchen von Zeit zu Zeit etwas bewegt. Nach 20 Minuten bis 18 Mikr. große, normal trübe Kugeln in allen Größen, bis zu den kleinsten hinab. Viele Kugeln im Stadium des Zusammenfließens und der Dehnung zu Fäden. Die Masse erstarrt auf dem Objektträger weiter und die Kugeln erscheinen dann verbunden durch amikroskopische Masse, in der Körner liegen. Im Rohre ging dieser Vorgang auch vor sich, so daß nach 3 Tagen alle in einer zart strukturierten Körnchengallerte lagen, deren größte Körnchen 0,5 Mikr. groß waren.

Aufbewahrt bei +2°.

Makroskopisch: 0,5 prozentige Lösung verändert sich innerhalb 5 Tagen nicht merklich.

Einprozentige Lösung. Nach 5 Tagen nicht merklich verändert, nach 25 Tagen wässerig flüssig, wohl etwas stärker opalisierend.

Zweiprozentige Lösung. Nach 5 Tagen nicht bemerkbar verändert.

2,5 prozentige Lösung. Nach 7 Tagen trübe, aber völlig flüssig. Als sie danach 2 Monate bei ungefähr 10° gelegen hatte, zeigte es sich, daß sie zu einer weißen, sehr zerbrechlichen Gallerte erstarrt war, aus der mindestens $^1/_8$ des Volumens der ganzen Masse an Kondenswasser ausgeschieden worden war.

Fünfprozentige Lösung. Nach 1 Stunde trübe von Flöckchen, dabei ganz dünngallertartig beweglich. Nach 6 Stunden weiß, aber noch nicht zur Gallerte erstarrt. Nach 48 Stunden zarte formelastische Gallerte, leicht zerschüttelbar. Die durch das Aufnehmen öfter etwas bewegte Gallerte hatte nach 50 Stunden Kondenswasser ausgeschieden. Eine ganz ruhig liegen gelassene Gallerte war nach 12 Tagen weiß, brüchig, aber relativ fest und hatte kein Kondenswasser ausgeschieden.

Sechsprozentige Lösung. Nach 1 Stunde undurchsichtige, aber noch abfließende, nach 2 Stunden festere Gallerte. Nach 48 Stunden weiße, wenig durchscheinende, leicht zerschüttelbare, also brüchige, formelastische Gallerte.

Siebenprozentige Lösung. Nach 1 Stunde ganz durchscheinende Gallerte, die ähnlich aussieht wie fünfprozentige Gelatinegallerte, aber viel weniger konsistent als diese und brüchig ist. Nach 48 Stunden weiß, fest, aber brüchig.

Zehnprozentige Lösung. Nach 30 Minuten, bei ruhigem Liegen, durchscheinende, feste Gallerte. Nach 1 Stunde noch schön durchscheinend. Nach 12 Stunden eine opake, weißliche Gallerte. Nach 3 Tagen weiß, brüchig, ohne Kondenswasser.

M, Uk, Ks. Ks: Einprozentige Lösung, 7 Tage alt. Nur isolierte, kleine, ungefähr 0,2 Mikr. große Tröpfchen sind zu erkennen. Nach 25 Tagen ist das Sehfeld ganz erfüllt mit lebhaft bewegten Tröpfchen von meist 0,5 bis 0,5 Mikr. Durchmesser; daneben sehr wenig Submikronen und amikroskopische, aufhellende Substanz.

Ks: Fünfprozentige Lösung nach 6 Stunden. Die flüssige Masse enthielt meist ungefähr 7 Mikr. große Körnchen in dichter Lagerung. Nach 12 Tagen war eine gleichmäßige Körnchengallerte entstanden. Größe der unregelmäßig gestalteten Körnchen von 0,7 Mikr. abwärts bis zu geringsten Größen. Amikroskopisches und Submikronen kaum bemerkbar.

Ks: Sechsprozentige Lösung nach 48 Stunden. Die Gallerte bestand hauptsächlich aus 0,7 bis 0,5 Mikr. großen Körnchen, doch lagen zwischen diesen auch solche geringerer Größen und wenig optisch nicht Auflösbares.

Ks: Zehnprozentige Lösung nach 3 Tagen. In einer ähnlich wie die Gallerte der sechsprozentigen Lösung gebauten Gallerte liegen bis 15 Mikr. große, teilweise mehr oder weniger lang gezogene Kugeln gleichmäßig körniger Struktur in eine Anzahl, daß sie ungefähr den 6. Teil des Sehfeldes einnehmen.

Wir wollen hier nur die Resultate der makroskopischen Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen aufbewahrten, bei 138° hergestellten Amyloselösungen, die ja nicht viel Neues bringen können, zusammenfassen; die der mikroskopischen und ultramikroskopischen Untersuchung wollen wir später verwenden.

1. Eine makroskopisch erkennbare Trübung und Ausflockung, ja sogar Gallertbildung, findet bei genügend hoher Konzentration der Lösung auch bei Temperaturen statt, welche höher sind als die Quellungstemperatur der Stärkekörner. Eine zehnprozentige Lösung, welche 16 Tage bei 80° gelegen hatte, war allerdings nach 16 Tagen noch ganz leichtflüssig, aber bei 65° wurde eine zehnprozentige Lösung nach 14 Tagen flockig, bei 60° bildeten sich nach sechs Tagen in ihr Gallertklumpen.

2. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Trübung oder Erstarrung einer Lösung bestimmter Konzentration stattfindet, ist um so größer, je niedriger die Temperatur liegt, bei welcher die Lösung gehalten wird. Beispielsweise finden wir für die zehnprozentige Lösung folgendes: Wir beobachten bei 80° nach 16 Tagen noch keine Trübung; bei 65° nach 14 Tagen flockige Trübung; bei 60° nach sechs Tagen Bildung von Gallertklumpen; bei 50° nach 24 Stunden halb erstarrte Gallerte; bei 37° nach 4 Stunden völlig erstarrte Gallerte; bei 18° nach 1 Stunde Gallerte; bei 2° nach 0,5 Stunden Gallerte.

3. Die Geschwindigkeit, mit welcher Trübung oder Erstarrung der Lösung bei einer bestimmten Temperatur eintritt, ist um so größer, je niedriger die Konzentration liegt. Bei 18° finden wir z. B.: dreiprozentige Lösung nach drei Tagen sehr schwach, schleimig; fünfprozentige Lösung nach 4 Stunden, sechsprozentige nach 2 Stunden, siebenprozentige nach 1 Stunde, zehnprozentige nach 40 Minuten erstarrt.

4. Die Gallertbildung wird durch Erschütterung der Lösung gestört; die Gallerten bilden sich bei ruhigstem Liegen der Lösung am konsistentesten und formbeständigsten aus.

5. Gallerten entstehen nur aus Lösungen höherer Konzentration. Selbst bei 2° bildete sich aus einer Lösung von 1 Proz. keine Gallerte.

6. Die aus einer Lösung bestimmter Konzentration entstehende Gallerte erscheint um so mehr glasig durchscheinend, je höher die Temperatur liegt, bei der sie sich bildete, um so weißer und undurchscheinender, je niedriger die Temperatur liegt.

IV. Beobachtung der Gallertbildung im Lichte des konzentrischen Spiegelkondensors.

Zur Beobachtung der Entwickelung der Amylosegallerte wurden der Objektträger und das Deckglas jeweilig auf die Temperatur der Amyloselösung auf einem Wärmapparat gebracht. Ferner wurde auf die Oberfläche der Frontlinse des Ks heißes Wasser gebracht. Hierauf wurde ein Tröpfchen der Amyloselösung auf den Objektträger gesetzt und, eventuell nach Beifügung eines oder zweier Deckglasstreifchen, mit dem Deckglase bedeckt. Sofort wurde das auf dem Wärmapparate liegende Präparat mit einem Harzverschluß versehen, auf den Ks aufgelegt und beobachtet.

1. Entwickelung einer Kugelgallerte.

Benutzt wurde achtprozentige, bei 138° hergestellte Lösung, sofort nach der Bereitung.

Auf den Objektträger wurde seitlich unter das Deckglas ein Deckglasstreifchen von 0,1 mm Dicke gebracht, so daß die Amyloselösung eine keilförmige Schicht bildete.

Anfangs erschien die ganze Schicht, bis auf die relativ wenigen größeren Tröpfchen usw., homogen, kaum aufhellend. Schon nach 3 Minuten sah man in ziemlich regelmäßiger Entfernung von einander etwas stärker aufhellende Stellchen auftreten, dann in diesen sehr schnell kleinste helleuchtende Pünktchen. Bald sah man, daß diese in einem etwas stärker als der Grund aufhellenden kugelförmigen Tröpfchen lagen, welches, immer in sich stärker lichtbrechende Körnchen ausscheidend, bis zur Größe von ungefähr 5 Mikr. heranwuchs, zu einer Kugel wurde. Die Größe von 5 Mikr. erreichten die Kugeln an den dicksten Stellen des Präparates, während sie an den dünnsten nur höchstens 2 Mikr. groß wurden.

Eine Kugelbildung fand hier und da auch zwischen schon heranwachsenden Kugeln statt, dann wurden diese Sekundärkugeln stets kleiner als die schon im Wachstum begriffenen.

Nach 10 Minuten war die Ausscheidung der Kugeln fast vollendet, nur wenig amikroskopische Masse lag zwischen den Kugeln. Nach 24 Stunden war alle amikroskopische Masse verbraucht.

2. Entwickelung einer gemischten Gallerte.

Benutzt wurde eine frisch bereitete sechsprozentige Lösung. Das Deckglas wurde ohne Unterlage direkt auf den Tropfen aufgelegt.

Das Sehfeld war anfangs ganz wenig aufgehellt. Nach 3 Minuten begann die vereinzelte Entstehung von Kugeln, die innerhalb 5 Minuten zur Größe von ungefähr drei Mikr. heranwuchsen. Nach 45 Minuten wenig Veränderung. Nach 60 Minuten sah man zwischen den vereinzelt liegenden Kugeln stärker lichtbrechende, inhomogene, nicht kugelförmige, unregelmäßig gestaltete, anscheinend als Submikronen in ihrer Entwickelung beginnende Elemente auftreten, die ziemlich regelmäßig im Sehfelde angeordnet waren. Diese Körnchen wurden etwa 0,5 Mikr. groß.

Als nach 200 Minuten wieder beobachtet wurde, erschienen diese Körnchen durch noch kleinere und anscheinend noch etwas amikroskopische Masse verbunden zu sein.

3. Entwickelung einer Doppelnetzgallerte unter dem Deckglase.

Benutzt wurde eine achtprozentige Stärkelösung, welche vier Tage bei 60° aufbewahrt worden war.

Deckglas leicht und direkt auf den Tropfen aufgelegt. Die Flüssigkeit wurde zusehends aufhellender. Nach 2 Minuten traten in netz-



Fig. 1
Eine achtprozentige Lösung, welche 4 Tage bei 60° lag, unter dem Deckglase erstarrt, im Ks gesehen, 1000fach vergrößert.

förmiger Anordnung diffus, aber stärker als der Grund aufhellende Stellchen auf, die zusehends stärker lichtbrechend und zu 0,2 bis 0,7 Mikr. großen, unregelmäßig gestalteten Körnchen werden. Anfangs ist innerhalb der Netzmaschen anscheinend noch amikroskopische Masse vorhanden, dann scheint sie zu schwinden. Nach einigen Stun-

den fand ich das Netz so kontrahiert, daß es selbst die Maschen eines gröberen Netzes bildete, wie es in Figur 1 dargestellt ist.

4. Die Entwickelung einer einfachen Netzgallerte unter dem Deckglase.

Sie wurde nicht kontinuierlich beobachtet. Es wurde frisch hergestellte sechsprozentige Lösung benutzt. Das Deckglas blieb ohne Unterlage. Die Dicke der Schicht war ungefähr dieselbe wie im Versuch 2. Das Präparat wurde 3 Stunden bei 2° hingelegt und dann untersucht. Es war eine einfache Netzgallerte entstanden, deren Körnchen 0,5 bis 0,3 Mikr. groß waren.

Zum direkten Vergleich will ich schließlich das kurz wiedergeben, was andere Autoren über die Bildung der Gelatinegallerte ultramikroskopisch beobachtet haben.

W. Bachmann (1912) hat 0,1 prozentige, bei 70° hergestellte Gelatinelösung bei 15 bis 18° mit dem Spaltultramikroskope untersucht. Er sah nach 3 Stunden in der anfangs amikroskopischen Lösung eine Flimmerbewegung auftreten, dann lichtschwache Submikronen, die anwuchsen. Mit dem Kardoid-Ultramikroskope beobachtete er eine einprozentige Gelatinelösung in 3,5 Mikr. dicker Schicht, bei 0°. Er sah nach 10 Minuten Flimmerbewegung, 20 bis 30 Minuten ein kolossales Gewimmel von sehr lichtschwachen Submikronen, die sich translatorisch bewegten. Nach 40 Minuten bewegten sie sich oszillatorisch. Dann schlossen sich die Submikronen zu einem zusammenhängenden Gefüge zusammen, denn man konnte unter gewissen Umständen Flocken, in denen die Submikronen erkennbar waren, sich loslösen und fortschwimmen sehen. — „Mit der Zeit wird nun die Differenzierung des Submikronengefüges immer deutlicher, so daß es scheint, als näherten sich die Submikronen der Auflösungsgrenze des Mikroskopes. Bald hat man auch den Eindruck, daß viele in Bildung begriffene Gallertelemente bereits mikroskopische Dimensionen erreicht haben. — Die vollkommen erstarrte Gallerte läßt ihre großenteils mikroskopische Heterogenität für die subjektive Beobachtung gut erkennen."

W. Menz (1909) zählte in einer zweiprozentigen Gallerte im Quadrat von 9 Mikr. Seitenlänge „80 bis 100 Teilchen, die nach ihrer unregelmäßigen Form zu schließen aus einer Anzahl kleinerer bestehen".

V. Weiteres über Bau und Bildung der Amylosegallerte.

Lösungen der Amylose, deren Konzentration geringer ist als ungefähr 2 Proz., können selbst bei langem, ruhigem Liegen und bei einer

Temperatur von 2 ⁰ keine zusammenhängende Gallerte bilden. Während fünfprozentige Lösung bei 2 ⁰ schon nach 48 Stunden zur Gallerte erstarrt war, war zweiprozentige bei ruhigem Liegen bei der Temperatur von 2 ⁰ milchig getrübt, aber völlig leichtflüssig.

Solche nicht erstarrenden Lösungen werden beim Aufbewahren bei Temperaturen zwischen 2 und 18 ⁰ erst amikroskopisch aufhellend, dann submikroskopisch getrübt, zuletzt mikroskopisch inhomogen. Letzteres dauert immer eine längere Zeit, die um so größer ist, je geringer die Konzentration und je höher die Temperatur liegt. Eine bei 138 ⁰ hergestellte einprozentige Lösung, die bei 2 ⁰ aufbewahrt wurde, zeigte nach 7 Tagen ungefähr 0,2 Mikr. große Körnchen in einiger Zahl im Sehfeld des Ks, nach 25 Tagen war das gleiche Sehfeld dicht erfüllt mit Körnchen von 0,4 bis 0,5 Mikr. Durchmesser. Eine milchig getrübte 2,5 prozentige Lösung, die 16 Tage bei 2 ⁰ gelegen hatte, zeigte sich in dünner Schicht unter dem Deckglase dicht erfüllt mit Körnern von 0,3 bis 0,6 Mikr. Durchmesser, die meist zu Flöckchen zusammengelagert waren, die schon durch Strömungen auseinanderfielen, aber auch in lebhafter Bewegung begriffen einzeln umherschwammen, sich bald zusammenflockend oder sich an größere Flöckchen anlegend, bald sich wieder von Flöckchen in kleinerer oder größerer Anzahl loslösend.

Die Körnchen sind hier, wie ganz allgemein, auch da, wo sie in Gallerten vorkommen, niemals kugelförmig, sondern unregelmäßig gestaltet und unscharf begrenzt. Sie sind in einer Lösung oder Gallerte nie ganz gleich groß und besitzen auch nicht alle das gleiche Lichtbrechungsvermögen. Doch sind sie innerhalb einer Lösung oder Gallerte immer annähernd gleich groß und annähernd gleich lichtbrechend.

Amikroskopische aufhellende Masse sieht man in der in Rede stehenden 2,5 prozentigen Lösung nicht, und wenn man das Aneinanderlagern der Körnchen bei der Bildung der Flocken beobachtet und das unter Umständen festere Zusammenhalten der Körnchen in den Flocken, so gewinnt man die Anschauung, daß es möglich wäre, daß eine Gallerte nur aus solchen Körnchen aufgebaut sei, die sich dicht aneinander gelegt hätten.

Da die Körnchen von unregelmäßiger Gestalt und unscharfen Grenzen sind, so ist der Gedanke nicht abzuweisen, daß sie selbst durch dichte Zusammenflockung kleinster, schon bei Verquellung der Stärkekörner entstandenen Tröpfchen entstanden sind.

Uebrigens möchte ich zum Verhalten der schwachen Amyloselösung noch bemerken, daß ich schon früher (1895, S. 17) gezeigt habe, daß bei 100° aus Kleister hergestellte kolloide Lösungen der Amylose schon bei 20°, schneller bei +2°, mikroskopisch erkennbare Tröpfchen abscheiden.

Es ist interessant, daß sich schon in diesen längere Zeit bei 2° gestandenen Lösungen geringer Konzentration dieselben Körnchen ausbilden, die wir in den einfachen Körnchengallerten wiederfinden werden. Es scheint also so, als ob nur deshalb keine Gallerte aus diesen dünnen Lösungen entstände, weil die Körnchen beim Heranwachsen durch zu große Mengen des Dispersionsmittels getrennt sind und sich bei der Bildung nicht berühren können.

Wenn aus genügend konzentrierten Lösungen Gallerten entstehen, so können sie hauptsächlich je nach der Konzentration der Lösungen, der Höhe der Temperatur, bei welcher sie sich bilden, und der Schnelligkeit der Abkühlung einen recht verschiedenartigen Bau erhalten.

Der Satz, den W. B. Hardy für sein ternäres System Gelatine + Wasser + Alkohol aussprach: „Je langsamer die Trennung in zwei Phasen vor sich geht, desto kleiner und weniger gekrümmt ist die Trennungsfläche" — würde auch auf unser System anzuwenden sein, wenn nicht unserer Meinung nach die Sache etwas komplizierter wäre, als man auf den ersten Blick denken könnte.

Besonders ist hier auch darauf aufmerksam zu machen, daß die Struktur der entstehenden Gallerte aus einer Lösung bestimmter Konzentration (ebenso wie die Schnelligkeit der Erstarrung) auch von der Vorbehandlung der Lösung abhängt. So z. B. haben wir im Kapitel IV gesehen, daß achtprozentige, bei 138° hergestellte Lösung sofort nach ihrer Herstellung unter dem Deckglase eine Kugelgallerte liefert, während sich aus ihr, nachdem sie 4 Tage bei 60° aufbewahrt worden war, eine Doppelnetzgallerte bildete. Es veränderte sich also die Eigenschaft der Lösung durch Aufbewahrung bei der die Gallertbildung verzögernden Temperatur von 60°.

Zuerst möge von den beobachteten Gallertformen die „Kugelgallerte" besprochen werden.

Solche Kugelgallerten bilden sich stets in den ruhig liegenden, bei 138 Grad hergestellten zehnprozentigen Lösungen, wenn man dieselben dauernd bei Temperaturen zwischen ungefähr 37 und 60° hält. Bewegt man solche Lösungen öfter, so entsteht keine feste Gallerte sondern eine Kugelemulsion.

Die hierher zu rechnenden Kugelgallerten sind also fast nur aus Tropfen besonderer Art zusammengesetzt, die wir der Kürze halber als Kugeln bezeichnet haben. Neben ihnen kommt amikroskopisch strukturierte, homogene Masse nur in sehr geringer Menge in der Gallerte vor. Die Kugeln können in der Gallerte 50 und mehr Mikr. Durchmesser erlangen, sind jedoch meist im Maximum 15 Mikr. groß. Sie sind in jeder Gallerte von diesem Maximum ab in jeder mikroskopisch meßbaren Größe vorhanden, niemals besteht eine Kugelgallerte aus Kugeln gleichen Durchmessers, wenn auch Kugeln bestimmter Größe manchmal auffallend vorherrschen.

Die genauere Untersuchung der Kugeln wurde besonders an einer Kugelgallerte vorgenommen, welche bei 50° entstanden war. Sie wurde kräftig durchgeschüttelt, so daß sie die Kugeln voneinander trennten und als Emulsion bei 50° während der Untersuchung aufbewahrt. Die größeren Kugeln dieser Gallerte, welche zur Untersuchung benutzt wurden, waren 7 Mikr. groß. Untersucht man sie mit dem Ks unter Benutzung des Objektivs E und des Kompensationsokulars 12, so erkennt man, daß sie aus amikroskopisch strukturierter Masse bestehen, in welche zahlreiche Körnchen eingelagert sind, welche hier eine Größe von 0,7 bis 0,5 Mikr. besitzen, übrigens bei anderen Gallerten durchschnittlich etwas kleiner waren. Die Körnchen machen die Peripherie der Kugeln meist mehr oder weniger rauh. Mit dem Mikroskope (Apochromat 2 mm, Apert. 1,4 + Kompensationsokular 12) sieht man das gleiche. Dabei kann man sich überzeugen, daß keine mit der leichtflüssigen Phase gefällten Hohlräumchen in den Kugeln vorhanden sind, welche mikroskopische Dimensionen haben. Sie bestehen eben nur aus einer homogenen schwächer lichtbrechenden Masse, in welche die etwas stärker lichtbrechenden Körnchen eingelagert sind.

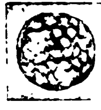
Die Substanz der Kugeln polarisiert das Licht mehr oder weniger deutlich linear. Zwischen den gekreuzten Nikols zeigen die Kugeln kein Kreuz.

Wenn man etwas des Materials bei 18° unter das Deckglas bringt und letzteres auf dem Objektträger hin und her bewegt, so fließen stets einige der Kugeln zusammen oder werden zu Fäden ausgezogen, ein Zeichen, daß sie, wenn sie bei 50° entstanden, noch zähflüssig sind. Sie werden auch nicht fest, wenn man sie eine Stunde auf 2° abkühlt. Trägt man sie in Wasser von 0° oder in solches von 100° ein, so ändern sie ihr Aussehen (bei 18°) nicht bemerkbar. In den Figuren 2 und 3 sind einige isolierte Kugeln abgebildet[1]).

[1]) Aehnliche, aber nicht gleiche Gebilde haben Jaquelin, O. Bütschli und H. Rodewald schon gesehen (Arthur Meyer 1899 und 1896, Rodewald 1900).

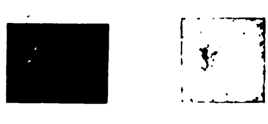


Fig. 2
Isolierte Kugeln verschiedener Größe aus einer gemischten Gallerte; im Mikroskop gesehen. Vergrößerung 650 fach.

A B
Fig. 3
Kugel aus einer reinen Kugelgallerte. A. im Ks gesehen. B. Im Hellfelde. Vergrößerung 650 fach.

Eine weitere, noch nicht genannte, sehr häufig entstehende Gallertform ist die körnige Gallerte (Fig. 4).



A B
Fig. 4
Ein Splitter der körnigen Gallerte, A im Ks betrachtet, B im Hellfeld, Vergrößerung 650 fach.

Ihre Eigenschaften wurden an einer siebenprozentigen Gallerte, welche im Rohre bei 18° entstanden war und 26 Tage gelegen hatte, genauer untersucht.

Es wurde eine Spur der Gallerte auf dem Objektträger in ein Tröpfchen Wasser gelegt und mit der Staarnadel fein zerhackt. Es entstehen so immer feine Gallertsplitter, an denen man alle Beobachtungen gut vornehmen kann. Man erkennt im Ks, daß die Gallerte im wesentlichen zusammengesetzt ist aus 0,2 bis 0,5 Mikr. großen Körnchen der früher bei Besprechung der Struktur der 16 Tage alten 2,5 prozentigen Lösung genau geschilderten Eigenschaften. Die Körner scheinen sich nicht überall zu berühren, so daß man nicht annehmen kann, daß sie diese Gallerte allein bilden. Es ist auch ein Schimmer, welcher aufhellt, zwischen den Körnern zu bemerken, doch ist über die Anordnung der amikroskopisch strukturierten Substanz nichts Sicheres auszusagen. Sie könnte nur Brücken zwischen den Körnchen bilden oder auch als durchgehende Füllmasse zwischen den Körnchen dienen. Mit der Hellfeldbeleuchtung läßt sich auch nichts Besseres erkennen.

Die Struktur der amikroskopischen Masse ist uns verborgen. Die Masse würde nach meiner Anschauung aus lauter kleinen, verschieden großen Tröpfchen zusammengesetzt sein, die dicht aneinander lägen.

Zwischen den beiden geschilderten Gallerttypen steht nun die „Gemischte Gallerte", die ich schon im Kapitel IV unter 2 besprochen habe. Sie entsteht z. B., wenn man zehnprozentige Lösung bei 60° 21 Tage aufbewahrt und dann einen Tropfen davon auf dem Objektträger erkalten läßt. Eine gemischte Gallerte mit 20 Mikr. großen, grobkörnigen Kugeln entstand ferner, als zehnprozentige Lösung, welche in einem 20 cm langen und 2 cm dicken Rohre eingeschlossen, bei 2° erkaltete.

In diesen Gallerten liegen also mehr oder weniger große Kugeln in körniger Gallerte eingebettet.

Sehr interessant sind die „Netzgallerten" und „Doppelnetzgallerten", die ich nur sicher ihrem Bau nach erkennen konnte, wenn ich sie direkt unter dem Deckglase entstehen ließ. Es bedarf dann immer noch genauen Nachsehens, wenn man die Netzstruktur der einfachen Netzgallerte und das feine Netz der groben Fäden der Doppelgallerte klar erkennen will. Die einfache Netzgallerte bildet also ihre Netzfäden aus einer Masse, welche der der körnigen Gallerte völlig gleicht und läßt zwischen diesen Netzfäden frei miteinander zusammenhängende Hohlräume, in denen man manchmal Mikronen oder Submikronen sich bewegen sehen kann. Die Doppelnetzgallerte bildet ein grobes Maschennetz aus der ganzen netzigen Substanz der einfachen Netzgallerte (Fig. 1). Diese beiden Gallertformen bilden also ganz zusammenhängende zarte Gallertmassen, deren Dispersionsmittel hauptsächlich den relativ großen zusammenhängenden Netzhohlraum erfüllt.

VI. Trockengallerten.

Die Trockengallerten können entweder so hergestellt werden, daß man die bei 138° bereiteten Lösungen der Amylose noch heiß in Schälchen gießt und darin erstarren und eintrocknen läßt, oder daß man die in den Röhren erstarrten Gallerten vorsichtig in die Schälchen gießt, in denen sie eintrocknen sollen. Die hier zur Untersuchung benutzten Trockengallerten waren alle durch Eintrocknen von Gallerten bei 18° an der Luft hergestellt worden. Sie bedecken, wenn sie schon ganz trocken erscheinen, den Boden der Glasschalen als mehr oder weniger rein glasige, homogene Schicht, reißen aber dann beim wei-

teren Austrocknen in Schollen auseinander, dabei oft Glasmassen aus dem Boden heraushebend. Vor dem Eintrocknen wurden die in der Schale befindlichen Gallerten mit dem Ks untersucht, und es wurde die Dicke der Schicht annähernd (nicht genau genug) festgestellt, welche sie im Schälchen bildete. Als die Trockengallerte in Schollen zerrissen war, wurde die Dicke der Schicht wieder annähernd bestimmt. Die Schollen wurden dann eine Zeit lang in Wasser von 18° gelegt und nach Messung der Schichtdicke schließlich in Wasser von 80°. Als sie hierin bis zum Maximum aufgequollen waren, wurde die Dicke der Schicht zum letzten Male bestimmt.

Es mögen die Resultate zweier Uutersuchungen dieser Trockengallerten hier Platz finden.

Eine zehnprozentige Lösung hatte 7 Tage bei 37° gelegen, war dann im Rohre erstarrt und vorsichtig in die Schale gebracht worden. Sie zeigte im Ks und Mikroskop dasselbe Bild, welches wir nachher für die Trockengallerte beschreiben, nur waren ihre Elemente etwas lockerer gelagert, als es bei der bei 80° aufgeweichten Trockengallerte der Fall ist. Nach der Untersuchung wurde die Gallerte bei 18° eingetrocknet. Dicke der Gallertschicht in der Schale ungefähr 4 mm, nach dem Eintrocknen ungefähr 0,5 mm, nach zwölfstündigem Liegen in Wasser von 18° 0,7 mm, nach vierstündigem Liegen in Wasser von 80° ungefähr 2,5 mm dick.

Die bei 18° in Wasser aufgeweichte Gallerte schneidet sich hornigweich und ist schwach trübe durchscheinend, nicht eigentlich weiß. Im Ks sieht man die Gallerte jetzt meist ganz homogen dichtkörnig; nur an einzelnen Stellen treten mehr oder weniger zahlreiche Kugeln hervor, die etwas homogener (schwächer lichtbrechend) sind als die übrige körnige Grundmasse. Die bei 80° aufgeweichte Gallerte ist weich, weiß und brüchig. Sie ist, wie im frischen Zustande, eine gemischte Gallerte mit sehr vielen Kugeln von annähernd 14 Mikr. und wenigen von da bis zu 35 Mikr. Daneben sehr viele kleinere Kugeln und kleine Mengen gleichmäßiger Körnchengallerte.

Von der trockenen Gallerte wurden noch kleine Späne mit dem Rasiermesser abgeschabt und in 80 prozentigen Alkohol unter Deckglas gebracht. Sie erschien jetzt unter dem Ks relativ homogen, nur von größeren Körnchen durchsetzt. Als der Alkohol mehr und mehr durch Verdampfen wasserhaltiger wurde, dehnte sich die Gallerte, und die Körner rückten auseinander, und die Kugeln traten scharf hervor.

Eine sechsprozentige Körnchen-Gallerte, die bei 2° entstanden, dann eingetrocknet worden war, wurde in Wasser von 18° einen Tag

eingeweicht. Sie zeigte die Körner in dichter, gleichförmiger Lagerung. Als die Scholle einen Tag bei 80° im Wasser gelegen hatte, war die Lagerung der Körnchen lockerer, aber immer noch dichter als in der frischen Gallerte, vor dem Eintrocknen.

Aus allen meinen Versuchen ging mit Sicherheit hervor, daß die Gallerten weder beim Eintrocknen, noch beim Wiederaufweichen bis 80° ihre Struktur wesentlich ändern. Die Volumenvergrößerung der Gallerte ist wesentlich auf Porenquellung zurückzuführen, d. h. auf Eindringen von Wasser in den Netzraum zwischen dem Gerüste, welches die zähflüssige Phase bildet.

Die Gebilde der zähflüssigen Phase verändern ihre Größe nicht in auffälligem Maße.

VII. Die Ausscheidung von Flüssigkeit aus Gallerten.

Die Amylosegallerte besteht aus der Formart Z, der zähflüssigen amylosigen Wasserlösung und der Formart Fl, die reines Wasser, eine äußerst dünne molekulardisperse Lösung der Amylose oder eine gröber disperse kolloide Lösung der Amylose oder ein Gemisch der Flüssigkeiten sein könnte.

Bei Amylosegallerten und ebenso bei Agargallerten scheidet sich das Dispersionsmittel Fl bei längerem Stehen der Gallerten unter Umständen aus der Gallerte aus. Auch läßt sich aus Agargallerte die disperse Phase bei geschicktem Manipulieren unter Umständen auspressen.

Wir verdanken W. B. Hardy die Untersuchung solcher Preßwässer von Agargallerten.

Er (1900) preßte Agargallerte, die 1 bis 3 g Agar in 100 g enthielt, durch Drücken in einem Kanevassäckchen aus. Er erhielt eine Preßflüssigkeit, die beim ersten Pressen 0,12, beim zweiten 0,14, beim dritten 0,1 Proz. trocknen Agar enthielt. Als er eine Presse und starken Druck anwandte, erhielt er fast reines Wasser.

Als er zwei verschiedene Agargallerten genau untersuchte, erhielt er folgende Resultate:

T. 18°	Agar in 100 des Gels	Ausgepreßte Flüssigkeit		Feste Lösung	
		Volum	Agar	Volum	Agar
	1,1 g	440 ccm	0,1 Proz.	140 ccm	4,7 Proz.
	3,3 „	230 ccm	0,14 „	350 „	5,6 „
T. 15°	1,6 g	—	0,12 Proz.	—	—
	2,2 „	—	0,14 „	—	—

Daraus ergibt sich daß eine Vermehrung der Konzentration des Agars im Gemische eine Zunahme des Agars in beiden Phasen hervorruft.

Er bestimmte auch den Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Phasen und sagte darüber folgendes: Dieser wurde bestimmt durch Eingießen einer großen Menge des Hydrogels in eine Anzahl Glaßgefäße derselben Größe und Gestalt. Jedes Gefäß enthielt 600 ccm des Hydrosols. Sie wurden gut verschlossen und langsam auf die Zimmertemperatur abgekühlt. Nach 48 Stunden kamen sie in Zimmer von bekannter Temperatur und blieben darin 5 bis 7 Tage, ehe ihr Inhalt der Pressung unterworfen wurde. Es ist klar, daß bei diesen Versuchen die inneren Aenderungen des Gels diejenigen sind, welche auf ein Auf- oder ein Absteigen der Temperatur gegenüber der Zimmertemperatur folgen. Bei anderen Versuchen wurde das Hydrosol bis auf, aber nicht unter die Beobachtungstemperatur abgekühlt. Dieser Umstand ist wichtig, weil es sich herausstellt, daß die Zusammensetzung der Phasen für eine bestimmte Temperatur verschieden war, wenn sie die niedrigste einer absteigenden, oder wenn sie die höchste einer aufsteigenden Reihe war. —

I. Agargehalt des Gemisches 1,6 Proz.

	Temperatur Grad	Proz. Agar In der ausgepreßten Flüssigkeit	In der festen Phase
Aufsteigende Reihe	14	0,14	—
	33	0,29	—
	50	0,80	—
Absteigende Reihe	14	0,14	—
	33	1,10	—
II. Agargehalt des Gemisches 2,23 Proz.			
Aufsteigende Reihe	13	0,12	4,7
	36	0,25	5,0
Absteigende Reihe	5	0,09	3,0
	13	0,12	4,7
	36	0,47	3,2

Tut man für den Augenblick die verschiedene Wirkung einer aufsteigenden und absteigenden Temperaturänderung beiseite, so zeigen diese Versuche, daß erstens ein Agarhydrogel ein Gebilde aus einem mehr festen Anteil und einem flüssigen ist, daß zweitens jede dieser beiden Phasen Agar und Wasser enthält, daß endlich drittens die Zusammensetzung der Phasen in geringerem Maße von dem Mengenverhältnis Agar zu Wasser in der ganzen Masse, in größerem Maße von der Temperatur abhängt.

Während es sehr wohl möglich ist, daß durch diese Versuche nur eine Annäherung an die tatsächliche Zusammensetzung der beiden Phasen bei verschiedenen Temperaturen erreicht wird, ist es doch klar, daß sie zuverlässige Kenntnis zweier Punkte übermittelt. Diese sind erstens das ausgesprochene „Nachhinken", der passive Widerstand gegen Aenderungen, wie es beim System Agar — Wasser auftritt. Der Unterschied in der Zusammensetzung der Phasen, je nachdem die Temperatur in auf- oder absteigender Reihe erhalten wurde, zeigt, wie langsam das System sein schließliches Gleichgewicht erreicht. Zweitens scheinen mir die experimentellen Ergebnisse ziemlich klar die allgemeine Form eines Teils der Konzentrations-Temperatur-Kurve zu zeigen.

Aus Stärkegallerten läßt sich Flüssigkeit nicht so wie aus Agargallerten auspressen; sie hält derartig starkem Druck nicht stand. Wohl aber scheidet sich wie bei der Agargallerte unter Umständen das Dispersionsmittel scheinbar selbständig aus.

Wir sahen schon früher, daß eine bei 37 ° liegende sechsprozentige Lösung nach 10 Tagen, eine bei 37 ° liegende siebenprozentige nach 11 Tagen, eine bei 2 ° liegende fünfprozentige Lösung schon nach 50 Stunden Flüssigkeit abgeschieden hatte. Auffallend war besonders die ungemein reichliche Ausscheidung von Kondenswasser bei der 2,5prozentigen Gallerte, welche zwei Monate bei ungefähr 10 ° gelegen hatte. Es wurden nun weiter zwei in Röhren von 18 cm Länge und 18 mm Dicke eingeschlossene fünfprozentige Lösungen bei 2 ° hingelegt. Die eine der Lösungen (A) wurde möglichst ruhig liegen gelassen (allerdings nicht völlig schüttelfrei), die andere (B) wurde von Zeit zu Zeit aufgenommen und schwach bewegt. Die Lösung A hatte nach 10 Tagen noch keine Flüssigkeit abgeschieden und hatte eine völlig intakte und glatte Oberfläche. Nach 14 Tagen waren ungefähr 0,5 g Flüssigkeit ausgetreten, ohne daß die Gallerte die geringste Verletzung zeigte. Nach zwei Monaten weiterem Liegen bei 10 bis 15 ° C waren ungefähr 1 ccm Flüssigkeit ausgetreten. Dagegen hatte die bewegte Lösung B schon nach 48 Stunden Flüssigkeit ausgeschieden, und es hatte ein Zerbrechen der Gallerte stattgefunden. Nach 7 Tagen waren schätzungsweise mehr als 6 g Flüssigkeit aus der Gallerte abgeschieden worden.

Eine sechsprozentige Lösung, welche bei 18 ° ganz ruhig 8 Tage gelegen hatte, hatte keine Flüssigkeit abgesondert. Als das Rohr aufgerichtet und schwach mit dem einen Ende aufgestoßen wurde, trat Flüssigkeit aus, obgleich die Gallerte weder riß noch deutlich zusammenfiel. Es zeigte sich also klar, daß der Flüssigkeitsaustritt durch Bewegung der Gallerte mindestens stark befördert wird; es ist also wohl das Gewicht der Gallerte selbst, welches die Flüssigkeit herauspreßt. Dieses Auspressen findet also bei ungemein geringem Drucke statt, was uns nicht wundernehmen kann, wenn die Gallerte eine durchgehend netzige Struktur hat. Der Austritt von Flüssigkeit geschieht um so schneller und um so reichlicher, je geringprozentiger die Gallerte ist. Auch das ist leicht verständlich; denn die Gallerte geringerer Konzentration muß ein lockeres und leichter zusammenfallendes Netzgefüge haben als eine solche von höherer Konzentration.

Es wurden nur drei Trockengewichtsbestimmungen von ausgeschiedenen Flüssigkeiten gemacht. Eine Untersuchung des Trocken-

substanzgehaltes der zurückbleibenden Gallerte wäre ganz zwecklos gewesen, denn es ist ja klar, daß deren Wassergehalt viel zu sehr von der mehr oder weniger starken Auspressung der Flüssigkeit aus dem Netze abhängt.

Die Flüssigkeit, welche aus einer fünfprozentigen Gallerte nach siebentägigem Liegen bei $+2^{0}$ ausgetreten war, enthielt in 4,98 g Flüssigkeit 0,115 g Trockensubstanz (erst bei 100^{0}, dann bei 105^{0} bis zum konstanten Gewichte getrocknet), als 2,30 Proz.

Die Flüssigkeit, welche aus einer zehntägigen Stärkegallerte ausgeschieden worden war, welche bei 18^{0} zwölf Tage gelegen hatte, enthielt in 1 g Flüssigkeit 0,055 g Trockensubstanz, also 5,48 Proz.

Eine in einem Rohre von 18 cm Länge und 2 cm Weite eingeschmolzene 2,5 prozentige Lösung (40 ccm), welche 7 Tage bei 2^{0} und 2 Monate bei ungefähr 10^{0} gelegen hatte, hatte ungefähr 20 ccm Kondenswasser abgeschieden. Die von der zerbrochenen Gallerte durch ein dichtes Papierfilter abfiltrierte Flüssigkeit enthielt 0,84 Proz. Trockensubstanz. Die unter Deckglas in dünner Schicht auf dem Objektträger ausgebreitete Flüssigkeit, zeigt sich im Lichte des Ks erfüllt mit meist ungefähr 0,8 Mikr. großen Tröpfchen und Tröpfchenaggregaten.

Eine aus fünfprozentiger Gallerte bei ruhigem achtwöchentlichem Liegen bei ungefähr 15^{0} ausgeschiedene, etwa 1 ccm betragende Flüssigkeit war schwach opalisierend. Sie wurde durch dichtes Filtrierpapier filtriert und unter Verwendung des Kardioidkondensors von Zeiss mit System E von Zeiss und dem Kompensationsokular 12 untersucht. Die Flüssigkeit befand sich dabei auf einem Objektträger unter dem Deckglase. Trotz der relativ dünnen Schicht, welche zur Beobachtung kam, erschien die Flüssigkeit recht dicht erfüllt von Körnchen und Körnchenaggregaten. Viele der Einzelkörner hatten dabei einen Durchmesser von 1 Mikr.

Nach diesen Erfahrungen muß man annehmen, daß das Kondenswasser wesentlich eine Suspension kleinerer und größerer Tröpfchen oder Körnchen der amylosigen Wasserlösung in Wasser ist. Ob das Dispersionsmittel reines Wasser oder eine molekulardisperse Amyloselösung ist, ist nicht zu entscheiden. Es ist mir jedoch die Existenz einer molekulardispersen Lösung der Amylose, welche eine meßbare Konzentration besitzt, zweifelhaft. Ich habe schon früher (1895, S. 18) darauf aufmerksam gemacht, daß kristallisierte Amylose in kaltem Wasser nicht merklich löslich ist.

So werden uns auch durch Trockengewichtsbestimmung des Kondenswassers erhaltene Zahlen keinen Aufschluß über den in der Gallerte

bestehenden Gleichgewichtszustand zwischen den Bestandteilen Z und Fl des Systems geben können.

VIII. Die Reversibilität der Amylosegallerten.

Für das Verständnis des Wesens der Amylosegallerten war auch die Frage nach dem Verhalten fertig ausgebildeter Gallerten beim Erhitzen auf Temperaturen bis zu 138° von Bedeutung.

Bei den Versuchen wurden stets zwei gleiche Röhren mit gleicher Gallerte hergestellt. Das eine Rohr diente zur Untersuchung der Struktur der unerhitzten Gallerte und wurde zur Reserve aufbewahrt, das andere wurde geschlossen in das Paraffinbad gebracht.

Zuerst wurde eine sechsprozentige Gallerte, welche fünf Tage bei 18° gelegen hatte, zu den Versuchen benutzt. Sie war transparent, glasig, nicht völlig weiß und hatte kein Kondenswasser abgeschieden.

Schon nach 30 Minuten langem Erhitzen auf 80° war die noch völlig formbeständige Gallerte bedeutend glasiger geworden als die des Kontrollrohres, dabei schwach trüb und opalisierend. Bei drei Tage langem Erhitzen auf 80° änderte sich die Gallerte weiter kaum. Als sie dann geschüttelt wurde, bildeten sich aus der Gallerte große trübe Flocken, die in einer Flüssigkeit lagen.

Bei gleichzeitiger Untersuchung der auf 80° erwärmten und der zur Kontrolle bestimmten Gallerten erwiesen sich beide von gleicher Struktur. Beide waren dichte gleichmäßige Körnchengallerten. Als die auf 80° erwärmte Gallerte auf einem stark erwärmten Objektträger schnell untersucht wurde, erschienen ihre Körnchen etwas weniger lichtbrechend als die der Normalgallerte.

Nachdem das Rohr wieder zugeschmolzen worden war, wurde die Gallerte 24 Stunden auf 110° erwärmt. Jetzt wurde die Gallerte fast völlig durchsichtig. Im Ks erschien die Gallerte fast völlig in Körnchen zerfallen, doch konnte man noch Gallertflocken aus der Lösung herausfischen, welche die normale Struktur besaßen. In der heißen Lösung erschienen alle Elemente relativ schwach lichtbrechend.

Eine zehnprozentige, bei 2° entstandene und acht Tage bei dieser Temperatur aufbewahrte, fast weiße Gallerte wurde bei 80° hingestellt. Sie wurde bald mehr durchscheinend grau und emulsionsartig flüssig und blieb so während dreier Tage.

Bei Untersuchung des Rohrinhaltes und der Gallerte der Kontrollröhre fanden sich in beiden Kugeln von 60 Mikr. Größe bis zu den kleinsten, alle von normaler Struktur.

Das wieder zugeschmolzene Rohr wurde zuerst 24 Stunden bei 18° liegen gelassen, wobei sein Inhalt etwas weißer und schwerflüssiger wurde, aber emulsionsartig fließend blieb. Nun wurde das Rohr aufrechtstehend 24 Stunden lang auf 120° erwärmt. Es bildete sich über einer trüben, sehr transparenten Masse eine klare Flüssigkeitsschicht aus, die sich beim Bewegen der Röhre leicht mit der trüben Masse mischte. Im Ks fanden sich im Rohrinhalt die Kugeln noch in allen Größen erhalten.

Eine zehnprozentige, bei 2° entstandene Kugelgallerte wurde 35 Minuten auf 138° erwärmt. Sie erschien völlig klar, trübte sich aber beim Erkalten viel schneller als eine frisch bereitete Amyloselösung. Als ein Tropfen auf ganz heißem Objektträger untersucht wurde, konnte man zuerst kaum eine Kugel erkennen, doch traten die Kugeln beim Abkühlen immer deutlicher hervor. Zugleich sah man zwischen den Kugeln zahlreiche freie Körner und Submikronen.

Danach kann kein Zweifel darüber bestehen, daß keine molekulardisperse Lösung der Masse erfolgt. Die Struktur der Gallerte wird nur bei höheren Temperaturen mehr und mehr gelockert, bei den höchsten der angewandten Temperaturen zerfällt sie mehr oder weniger in ihre gröberen Strukturelemente, in Kugeln, Körnchen und die schon in der Gallerte vorhandenen noch kleineren Gebilde. Es findet also selbst bei 138° innerhalb kurzer Zeit keine feinere Zerteilung der Gallertelemente statt. Wie weit sich die Kugeln und Körner bei tüchtigem Schlagen mit dem Schaumbesen, bei höherer Temperatur, weiter zerschlagen und zerschütteln lassen, habe ich nicht untersucht.

IX. Struktur und Wesen emulsoider Gallerten vom Baue (Z + Fl) oder (Fl + Z), besonders der Amylosegallerten.

Es gibt unter den Kohlehydraten und Eiweißkörpern chemische Individuen, deren wässerige kolloide Lösungen anscheinend die Eigenschaft haben, bei bestimmten Temperaturen zwei Phasen, eine zähflüssige, Z, und eine leichtflüssige, Fl, erkennen zu lassen. Die bekanntesten dieser Körper sind das Glutin (Gelatine), die Gelose (Agar) und die Amylose.

Alle drei Stoffe sind wesentliche Bestandteile von strukturierten ergastischen (von der Zelle neu erzeugten) Gebilden der Zellen. Die Gelatine entstammt der Zwischensubstanz der Knochenzellen usw., der Agar der Zwischensubstanz (Membran) des Zellgewebes gewisser Florideen, die Amylose den von den Chromatophoren aus löslichen Zuckerarten gebildeten Stärkekörnern.

Wenn wir annehmen, daß in den kolloiden Lösungen dieser Art stets zwei Phasen von der Formart Z und Fl vorkommen, wovon die eine die andere umhüllen, also als Dispersionsmittel dienen kann (wir setzen in unserer Formel das Dispersionsmittel immer nach), und eine der Formarten immer in Tropfenform vorhanden ist, so können wir folgende Hauptmöglichkeiten für den Bau von Gallerten, die aus solchen kolloiden Lösungen entstehen, konstruieren.

Zuerst können wir die zwei Möglichkeiten anführen, welche W. B. Hardy (1900, S. 327) bei Untersuchung seines sehr interessanten ternären Systems (Gelatine + Wasser + Alkohol) beobachtete, welches über 20° klar und homogen war, aber bei tiefer Temperatur die Phasen Z und Fl erkennen ließ. Die Phase Z ist nach Hardy eine feste Lösung von Wasser mit einer Spur Alkohol in Gelatine, die Phase Fl von wenig Gelatine in viel Wasser + Alkohol.

Bei 13,5 Proz. Gelatine in einem Gemische von gleichen Volumen absolutem Alkohol und Wasser bildet diese kolloide ternäre Lösung eine lose Gallerte aus, welche aus 3 Mikr. großen Tropfen von Z besteht, die aneinander kleben und ein loses Gerüste aus kugeligen, in Reihen aneinander klebenden Tropfen der Phase Z besteht. Bei schnellerer Abkühlung mit Aether fielen die Tropfen viel kleiner aus. In Fig. 5 ist ein Schema des Baues solcher Gallerten dargestellt. Den Gallerttypus wollen wir mit A bezeichnen.

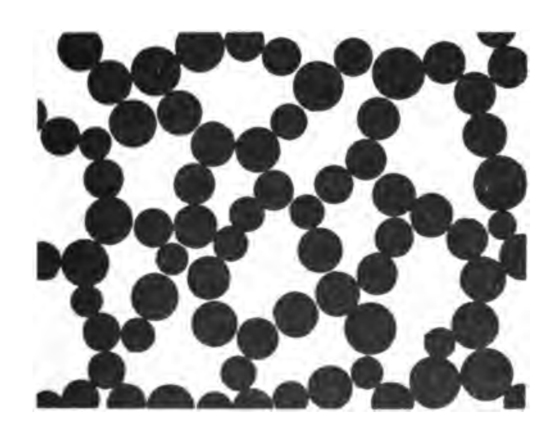


Fig. 5. Lockere Tröpfchengallerte vom Typus A.

Gallerten vom Typus A, bei denen sich die Tropfen gerade berühren (Fig. 6), wollen wir als dichte Tröpfchengallerten vom Typus A bezeichnen.

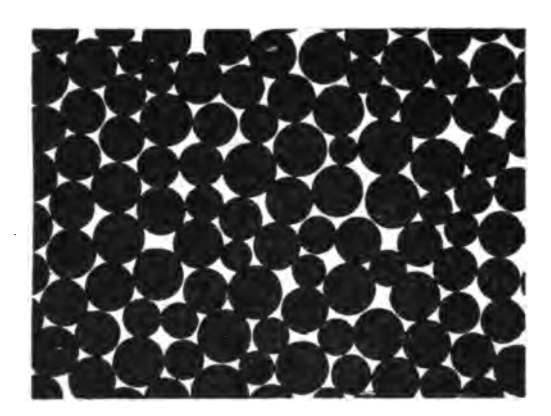


Fig. 6. Dichte Tröpfchengallerte vom Typus A.

Bei hohem Gelatinegehalt der kolloiden Gelatinelösung soll nun weiter nach Hardy eine Gallerte entstehen, in welcher die Phase Z eine homogene Masse bildet, in welcher die Phase F in Tröpfchen eingeschlossen ist; bei 36,5 Proz. Gelatinegehalt und langsamem Abkühlen sollen die Tröpfchen der Phase Fl 10 Mikr. messen. Diese Gallerte von der Formel (Fl + Z) ist in Fig. 8 schematisch dargestellt. Wir wollen ihren Bautypus mit B bezeichnen.



Fig. 7. Gallerte der Formel (Fl + Z) vom Typus B.

Selbstverständlich ist dieser Typus nicht als Wabenbau (Wo. Ostwald [1909], 355) zu bezeichnen.

Nun wäre aber noch die Möglichkeit denkbar, daß im Momente der Entstehung der Gallerte von passender Konzentration die Oberflächenspannung der Phase Fl sehr groß wäre und die bei der Entstehung noch relativ leichtflüssigen Tropfen der Phase Z so deformierten, daß eine „Wabenstruktur" oder „Schaumstruktur" der Gallerte zustande käme, wie sie in Fig. 8a schematisch dargestellt ist. Bei diesem Typus J würde also die Phase Fl die Waben, die Phase Z den Inhalt der Waben bilden (Z + Fl).

O. Bütschli stellt sich den Bau der Gallerten noch anders vor. Er sagt (1895, S. 36): „d. h. die Substanz der kleinen Körper ist dicht durchsetzt von äußerst kleinen, i. d. R. einen Durchmesser von ca. 0,1 Mikr. nicht überschreitenden Hohlräumchen, die nach den Gesetzen der Schaumbildung zusammengefügt sind, dementsprechend also durch sehr zarte Lamellen der Substanz des quellbaren Körpers voneinander geschieden werden."

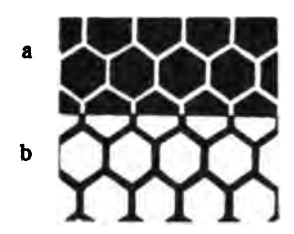


Fig. 8. a) Wabenstruktur (Z + Fl), Typus J; b) Wabenstruktur (Fl + Z), Typus E.

Es ist das also eine Wabenstruktur der Formel (Fl + Z), die wir als Bautypus E bezeichnen wollen (Fig. 8b). Die Phase Z bildet die Wabenwände; die Waben sind erfüllt von der Phase Fl.

Damit sind wohl die einfachsten Baumöglichkeiten unserer Gallerten erschöpft. Alle diese Gallerten müssen schon infolge ihrer Struktur verschiedene Eigenschaften besitzen. Aber es darf nicht vergessen werden, daß auch die Beschaffenheit der Phasen Fl und Z von großer Bedeutung für die Eigenschaften der Gallerten sind.

Die von mir untersuchten Amylosegallerten sind nun sicher Tropfengallerten von der Formel (Z + Fl) vom Typus A. Sie haben aber einen komplizierteren Bau als die in den Schemata dargestellten Gallerten.

Nachdem wir so die Stellung der Amylosegallerten unter den möglichen Gallerttypen klargelegt haben, wollen wir kurz die Vorstellungen zusammenfassen, die man sich nach den von mir mitgeteilten Tatsachen über die Natur der kolloiden Amyloselösung und der daraus entstehenden Gallerten machen kann.

Wir haben unsere kolloiden Lösungen aus Stärkekleister hergestellt, den wir auf 137° erwärmten. Dabei haben sich die Tröpfchen der amylosigen Wasserlösung, welche aus den Trichiten der α- und β-Amylose der Stärkekörner entstanden, voneinander getrennt und haben sich gleichmäßig im Wasser verteilt. Zugleich haben sich etwas größere Tröpfchen durch Verschmelzung kleinerer gebildet. So sind diese Tröpfchen von ganz verschiedener Größe; die größten sind un-

gefähr 3 Mikr., die allergrößte Menge ist submikroskopisch (wohl höchstens 0,1 bis 0,05 Mikr. groß) oder amikroskopisch. Diese Tröpfchen (Urtröpfchen) sind die Urelemente, aus denen unsere Gallerten entstehen.

Ist die Konzentration der kolloiden Lösung geringer als ungefähr 5 Proz. und erfolgt die Abkühlung der Lösung schnell, so legen sich bei der Gallertbildung die zähflüssigen Urtröpfchen nur zu sehr zahlreichen, relativ stark lichtbrechenden, unregelmäßig geformten Aggregaten von ungefähr 0,4 Mikr. Größe zusammen, die wir als „Körner"[1]) bezeichnet haben. Ist die Konzentration relativ groß und die Abkühlung der Lösung eine langsame, so fließen, solange die Lösung höher temperiert ist, weitere Mengen der Urtröpfchen mehr oder weniger vollkommen zu ziemlich homogenen bis zu 25 Mikr. großen Tropfen zusammen, in welche die zuerst entstandenen Körner eingeschlossen werden; wir nannten die großen Tropfen Kugeln. In allen Fällen findet zugleich Verschmelzen der Urtröpfchen zu etwas größeren Tröpfchen statt, deren maximale Größe ungefähr 2,02 μ betragen würde.

Die Kugeln und Körner und Tröpfchen und vermutlich auch die Urtröpfchen werden mit Ansteigen der Temperatur einer Gallerte immer schwächer lichtbrechend. Das geht aus den in Kapitel VIII mitgeteilten Tatsachen sowie daraus hervor, daß bei höherer Temperatur hergestellte glasige Gallerten beim Abkühlen nach und nach weiß werden. Diese Aenderung der Lichtbrechung scheint darauf hinzudeuten, daß die Tröpfchen, ihre Aggregate und Kugeln um so mehr Wasser aufnehmen, je höher die Temperatur der Gallerte steigt.

So entstehen nun aus den kolloiden Lösungen, wenn ihre Konzentration nicht unter ungefähr 2 Proz. sinkt, Gallerten durch mehr oder weniger dichtes Zusammenlagern von zähflüssigen Kugeln, Körnern, Tröpfchen und Urtröpfchen in verschiedener Kombination. In jeder Gallerte der Amylose sind dabei Elemente ganz verschiedener Größe miteinander zur Gallerte verbunden.

Hat dieses Zusammenlagern stattgefunden, so kann sich der Bau der Gallerten weiter dadurch verändern und komplizieren, daß eine fädige Kontraktion der Gallertmasse eintreten kann, die zur gröberen Netzbildung führt.

Die einmal bei einer bestimmten Temperatur entstandene Gallerte ändert bei gleicher Temperatur ihre Struktur nicht wesentlich, nur

[1]) Es wäre nicht unmöglich, daß sich die Körner wesentlich aus den aus der α-Amylose entstehenden Urtröpfchen bildeten, während die Kugeln nur vielleicht aus β-Amylosetröpfchen entständen. Wir wissen aber darüber nichts.

kann sie zusammensinken und von der Phase Fl aus sich austreten lassen. Noch mehr sinkt sie beim Austrocknen zusammen. Sie verliert auch dabei zuerst nur Wasser aus den Zwischenräumen zwischen den Tropfen, wird aber wohl auch weiter, wenn auch viel langsamer und schwieriger, bei starkem Austrocknen Wasser aus der Phase Z abgeben. Versuche über die letzte Frage habe ich nicht angestellt.

Trocknet man Gallerten bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft aus, so quellen diese Trockengallerten wieder auf, wenn man sie in Wasser bringt. Die Quellung ist um so stärker, je höher die Temperatur des Wassers ist. Vermutlich kommt hier in erster Linie für das Aufquellen das Füllen der Poren zwischen den Tropfen der Phase Z in Betracht, dann wohl auch die Aufnahme von Wasser in die Tropfen. Die aufgequollene Gallerte zeigt ganz denselben Bau wie die frische, welche zur Herstellung der Trockengallerte benutzt wurde; eine Aenderung der Struktur hat beim Eintrocknen nicht stattgefunden.

Wird eine Gallerte, welche bei niedriger Temperatur entstand, auf eine hohe Temperatur gebracht, so nehmen ihre Elemente, die Kugeln, Körner, Tropfen und Urtropfen, anscheinend wieder Wasser auf, werden jedenfalls wieder schwächer lichtbrechend, werden aber nicht weiter verändert. Es findet aber Trennung der Elemente der Gallerte um so schneller statt, je höher die Temperatur ist. Die Gallerte zerfällt. Ob bei höherer Temperatur ein Zerschütteln der Körner oder Kugeln in Urtröpfchen möglich ist, habe ich nicht geprüft.

X. Der Stärkekleister.

Die bekannteste Amylosegallerte ist der Stärkekleister, welcher durch Erhitzen von Stärkekörnern mit Wasser hergestellt wird. Die meisten Stärkesorten verkleistern bei 75° vollständig. Der Stärkekleister besitzt wiederum eine durchaus andere Struktur als die bisher besprochenen Amylosegallerten, denn er besteht aus mehr oder weniger zusammengefallenen Säcken oder Blasen, die mit ihren Wänden verkleben, wenn der Kleister konzentrierter ist. Die Säcke besitzen eine Wand, welche aus einer Tropfengallerte des Typus A aufgebaut ist. Die Tröpfchen bestehen aus amylosiger Wasserlösung und sind amikroskopisch. Zwischen den Tröpfchen liegen noch Trichiten von α-Amylose.

Man kann diese Struktur nur auf Grundlage unserer Kenntnis von den Eigenschaften der Stärkekörner richtig verstehen und ich gehe deshalb kurz auf den Bau und den Quellungsvorgang der Stärkekörner ein.

Die Stärkekörner besitzen alle Eigenschaften sehr feintrichitischer Sphärite der Kohlehydrate. Die Beweise für diesen Satz habe ich in meiner Arbeit über die Stärkekörner (1895, S. 100 bis 157) erbracht, die ich einzusehen bitte.

Ich verweise auch auf meine Besprechung der ursprünglichen Bütschli'schen Anschauung, daß die Stärkekörner Wabenbau besäßen in der eben zitierten Arbeit von mir (1895, S. 157), das Referat vom Jahre 1896 (S. 328) und auf meine jüngere Notiz über neuere Arbeiten Bütschli's (1907, S. 137) und betone ausdrücklich, daß kein Moment, welches man an den Stärkekörnern zu beobachten vermag, für das Vorkommen einer Wabenstruktur (Gallerttypus E, Fig. 9b) spricht und daß ich gegenüber dem von Bütschli 1898 (S. 313) Ausgeführten mein früheres Urteil über Bütschli's „Wabenbau der Sphärokristalle und Stärkekörner", welches Bütschli auf S. 314 (1898) abgedruckt hat, durchaus aufrecht erhalte. Das gilt auch noch für das folgende. Bütschli hat 1898 (S. 300) nochmals über die Struktur der Stärkekörner geschrieben und reiht sie da „bestimmt in die Kategorie der Sphärokristalle" ein, meint aber immer noch, sie seien wabig gebaut. Er sagt S. 305: „Dann ergibt sich also der Bau des Arrowrootkornes als ein Komplex zahlreicher feiner konzentrischer Schichten, die sämtlich aus je einer Lage von vier- bis sechseckigen Hohlräumen besteht, welche von stärker brechenden Wänden abgesondert werden." Am Schlusse seiner Abhandlung sagt er: „Dabei möchte ich hier wiederholen, was ich sowohl 1894, p. 31 ff., 1896, p. 37, als auch an früheren Stellen dieser Arbeit bemerkt habe, daß ich mit der Bezeichnung des feinen Baues der Sphärokristalle und besonders der Stärkekörner als eines wabigen, durchaus nicht die Behauptung verbinde, daß die Hohlräumchen dieses Wabenwerkes durchweg voneinander abgeschlossen sind." Es ist einleuchtend, daß bei laxer Behandlung des Begriffes „Wabenstruktur" durch gedachtes Oeffnen verschieden gerichteter Wabenwände sehr mannigfaltige Strukturen gedacht werden können, schließlich der Bütschli'sche Begriff der Wabenstruktur auch für eine Netzstruktur paßt. Aber es gibt sicher keine einzige geschlossene Wabe des Typus E in einem Stärkekorn, und ich kann mir das fortgesetzte Sehen von Waben durch Bütschli nur aus einem besonderen inneren Zwang des Auges erklären. Ich glaube, ich brauche nicht weiter über diese Täuschung Bütschli's zu reden, da ja wohl auch auf dem Gebiete der Gallerten und des Protoplasmas die Nachuntersuchung die Fehler bald ausmerzen wird, welche durch Bütschli's Art zu sehen in

diese Gebiete hineingetragen worden sind. Ich begrüße es besonders, daß die Kolloidchemiker an der Richtigkeit der Bütschli'schen Sehweise und Deutungen zu zweifeln beginnen. Ich verweise z. B. auf die Bemerkung von R. Zsigmondy (1912, S. 253) über die Struktur der Gelatinegallerte.

Ich fasse also die Stärkekörner als aus Trichiten der Amylose, welche dünner als 0,1 Mikr. sind, zusammengesetzte Sphärite (Arthur Meyer 1895, S. 5) auf. Sie sind als solche porös und enthalten in den schwächer lichtbrechenden Schichten nachweislich mehr Hohlräume als in den stärker lichtbrechenden. Die Fig. 9 stellt ein Schema dar, welches die gröbsten Momente der Vorstellung, die man sich vom unsichtbaren Baue des intakten Stärkekornes machen muß, versinnbildlichen soll.

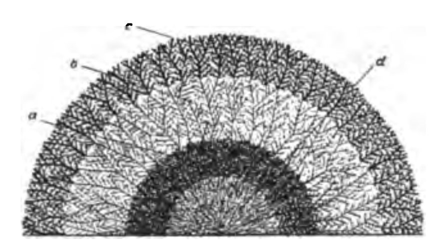


Fig. 9. Schema des Baues eines aus Trichiten aufgebauten Stärkekornes.

Die Trichite der verschiedenen Schichten des Stärkekornes sind dicker oder dünner und dichter oder weniger dicht gestellt. Der Deutlichkeit wegen sind die Verzweigungen der Trichite relativ stark gespreizt gezeichnet. (Nach Fig. 1 aus Arthur Meyer 1895, S. 107.)

Die Stärkekörner sind so porös, daß sie bis 50 Proz. Glyzerin in die Hohlräume zwischen den Trichiten aufnehmen können. Beim Eintrocknen schrumpfen feuchte Stärkekörner genau so wie andere trichitische Sphärite anderer Kohlehydrate und schwellen beim Befeuchten mit kaltem Wasser wieder an.

Ich habe diese Erscheinung des Anschwellens der ausgetrockneten Stärkekörner bei Zufuhr von Wasser als Porenquellung bezeichnet und von der Lösungsquellung der Stärkekörner unterschieden. Bei dieser Porenquellung scheinen die Trichite ihre Form und Lage beizubehalten. Ob bei der Porenquellung die Trichite selbst etwas Wasser aufnehmen, kann man nicht wissen, doch scheint es wohl zu geschehen. Die Porenquellung wird wohl von den Kolloidchemikern nicht immer genügend scharf von der Lösungsquellung unterschieden. So beziehen sich die

Angaben von H. Rodewald (1896) über die Quellungswärme und den Quellungsdruck auf die Porenquellung, aber R. Zsigmondy (1912) behandelt sie auf S. 253 als gleichwertig mit den Angaben über die Quellung der Gelatine und anderen Flüssigkeitssystemen. Aehnlich macht es Wo. Ostwald (1909, Kapitel 19, besonders S. 272). M. Samec (1912) hält Porenquellung und Lösungsquellung scharf auseinander. Es trifft nach dem Gesagten nicht immer zu, daß „feste" quellbare Körper hochkonzentrierte Gallerten sind; aber hochkonzentrierte Gallerten werden vielleicht stets Porenquellung zeigen, wahrscheinlich allerdings stets neben einer Quellung, die durch Mehraufnahme von Wasser usw. in die Formart Z zustande kommt. Der letzterwähnte Teil des Quellungsvorganges würde es erklären, daß alle Stoffe, welche das Quellungsvermögen solcher fester Körper erhöhen, auch die innere Reibung der emulsoiden Lösungen herabsetzen, und das Vorkommen beider Quellungsarten würde es auch verständlich machen, daß man beim Verfolgen des Austrocknungsvorganges solcher Gallerten stets einen Punkt findet, an dem die Wasserabgabe plötzlich schwieriger und langsamer erfolgt.

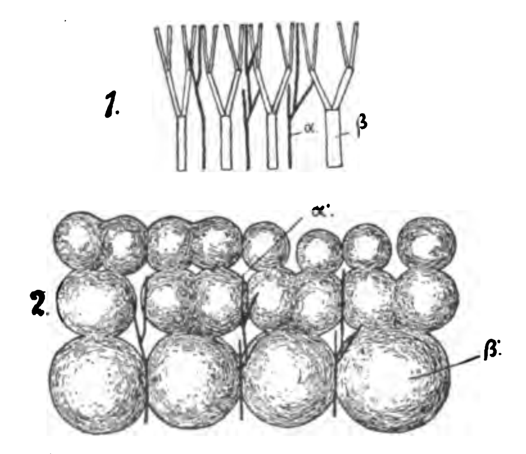


Fig. 10. Schema des Quellungsvorganges der Stärkekörner.
In 1 die verzweigten Trichite der α- und β-Amylose, in 2 die verschieden großen Hydrohyltröpfchen, die aus den Kristallen der β-Amylose entstanden, mit dazwischen liegenden unveränderten Trichiten der α-Amylose. (Nach Arthur Meyer [1895], 130, Fig. 6.)

Wenn man die Amylosensphärite, die Stärkekörner, mit Wasser auf ungefähr 70° erwärmt, so verwandeln sich die Trichite der β-Amylose in Hydrohyltröpfchen, indem sie eine bestimmte Menge Wasser

molekulardispers in sich aufnehmen, so zähflüssig werden und sich abrunden. Die Trichite der α-Amylose bleiben bei 70° ungelöst und liegen dann einzeln oder in Gruppen zwischen den Hydrohyltröpfchen.

Man kann sich diese Vorstellung des Quellungsvorganges der Stärkekörner durch die schematische Fig. 10 grob versinnlichen.

Beobachtet man den Quellungsprozeß kugelförmiger Stärkekörner, die sich der Einfachheit der Verhältnisse wegen besser zu dem Versuche eignen als exzentrisch geschichtete Stärkekörner (z. B. Kartoffelstärke), unter dem Mikroskop im Hellfelde, so sieht man das Korn, wie es Fig. 11 darstellt, unter Bildung eines Hohlraums im Zentrum, mehr und mehr anschwellen und sich zuletzt in eine Blase verwandeln. Dabei sieht man in den Anfangsstadien infolge der radialtrichitischen Struktur des Sphärites eine radiale Streifung der Schichtung des Kornes auftreten, die erst verschwindet, wenn die Blase sehr groß geworden ist. Zuletzt fällt meist, was in der Figur nicht dargestellt, die Blase zusammen, und ihre Wand faltet sich dann. Ist so vollkommene Verquellung des Kornes eingetreten, so besteht also die Wandmasse der zusammengefallenen Blase aus einem Gel, welches aus aneinander gefügten amikroskopischen Tröpfchen aufgebaut ist, einer dichteren Tröpfchengallerte vom Typus A. Es nehmen aber am Aufbaue dieser Gallerte auch noch Trichite der Amylose teil, welche zwischen den Tröpfchen verteilt sind.

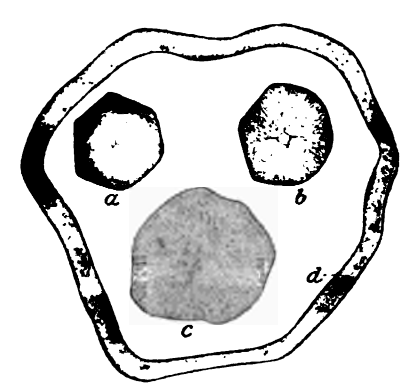


Fig. 11. Sukzessive Quellungsstadien eines Stärkekorns aus dem Endosperm von Sorghum vulgare. a) ungequollenes Korn; c) drittes Quellungsstadium, in dem noch nicht alle Trichite zu Hydrohyltröpfchen geworden sind, ein Stadium, in welchem das gequollene Korn noch deutlich das schwarze Kreuz zwischen gekreuzten Nikols erkennen läßt; d) ganz verquollenes, aber noch nicht zusammengefallenes Korn.

Sehr gut lassen sich, wie ich mich neuerdings überzeugte, die Quellungsvorgänge auch unter dem Ks verfolgen. Will man nur die verschiedenen Stadien der Quellung kennen lernen, so kann man etwas Maisstärke mit Wasser wenig auf dem Objektträger erwärmen und die verschiedenen Quellungsstadien unter dem Ks aufsuchen. Je nach dem Fortschritt der Quellung findet man dann die Schichten der Körner in mehr oder weniger dünne radial gestellte Stäbchen zerfallen, die je aus vielen nicht sichtbaren Trichiten aufgebaut sein werden. Diese Stäbchen zerfallen in immer feinere, bis alle Trichiten verquollen sind[1]). Ist meine Anschauung richtig, so müssen die bei 70 oder selbst bei 100° völlig verquollenen Stärkekörner in der Blasenwand immer noch die Trichiten oder Trichitengruppen der α-Amylose zeigen. Das ist nun in der Tat der Fall. Wenn man in einem Becherglase befindliche 0,1 g Stärkekörner des Maises in einer Spur kaltem Wasser zerteilt, dann mit 25 ccm siedendem Wasser übergießt und weiter das Becherglas noch 5 Minuten in siedendes Wasser einstellt, so sind alle Stärkekörner verquollen und alle Blasen schwimmen einzeln im Wasser. Bringt man etwas von dieser Stärkeaufschwemmung unter das Deckglas auf den Objektträger und beobachtet man die Blasen dann mit dem Ks (Objektiv E und Okular 2 oder 3), so sieht man bei richtiger Beleuchtung die Blase als schwach homogen aufhellendes Gebilde, aber in der homogenen Masse äußerst zarte, manchmal noch deutlich radial angeordnete stark leuchtende Punkte, welche wohl sicher von den ungelösten Trichiten und Trichitenkomplexen der α-Amylose herrühren.

Der Stärkekleister besteht nun aus mehr oder weniger dicht zusammengelagerten Blasen der in Lösungsquellung übergegangenen

[1]) Ich möchte hier noch darauf aufmerksam machen, daß man sich bei Vergleichung der durch Bütschli (1898; Atlas zu den Untersuchungen über Strukturen, Tafel III, Fig. 7 und 9) vom Wabenbau etwas gequollener Arrowrotstärkekörner gegebenen und der Bilder, welche ein halb gequollenes Maisstärkekorn im Dunkelfelde zeigt, leicht klar darüber werden kann, daß Bütschli unrichtig gesehen und unrichtig gedeutet hat. Niemand wird in den Strukturen der halb gequollenen Maisstäbe Waben erkennen können, am allerwenigsten Waben des Typus E, die Bütschli annimmt. Wenn man Waben in das Bild hineinkonstruieren wollte, so müßte man schon Waben des Typus J annehmen, da die Stäbchen ja stärker lichtbrechend und leuchtend sind, als die dazwischen liegenden Rißflächen und in Tröpfchen übergegangenen Trichitenmassen. Aber die Sache liegt so klar anders und ist ihrem richtigen Wesen nach, so leicht zu erkennen, wenn man die Körner im Dunkelfeld verquellen läßt, daß ein Zweifel über die Unrichtigkeit der Bütschli'schen Art, die Erscheinungen zu sehen, gar nicht aufkommen kann.

Stärkekörner. Am einfachsten wird man seinen Bau an Stärkekleister studieren können, der aus zentrisch geschichteten Körnern, z. B. Maisstärke, hergestellt worden ist, während die exzentrisch geschichteten, unregelmäßiger aufreißenden Stärkekörner, wie z. B. Arrowrootstärke oder Kartoffelstärke, für den Anfänger weniger übersichtliche Bilder zeigen.

Wir bereiten uns in der vorher angegebenen Weise aus 2 g Maisstärke und 25 ccm Wasser einen Kleister. Derselbe fließt heiß schon schwer und erstarrt beim Erkalten zu einer ziemlich konsistenten Gallerte. Im Dunkelfelde des Ks sieht man im heißen und im erkalteten Kleister die Blasen ganz intakt sich ziemlich dicht berühren. Im warmen Kleister ist die Grundmasse der Blasen schwächer lichtbrechend als im erkalteten. Im erkalteten Kleister der Maisstärke findet man auch eine sekundär hervorgetretene grobkörnige Struktur häufig in den innersten und den äußersten Schichten, die von relativ großen Tröpfchen herrühren könnte, welche beim Abkühlen dichter geworden sind.

Z. Gatin-Gruzewska, A. Mayer und G. Schaeffer (1908, S. 599) haben Stärkekleister verschiedener Konzentration ultramikroskopisch untersucht. Die uns hier interessierenden Tatsachen, welche die Autoren finden, stimmen im allgemeinen mit dem überein, was ich mikroskopisch gefunden habe. Sie untersuchen bei 100° hergestellten Kleister von 5, 2, 1 Proz. und sehen in den konzentrierten Kleistern mehr, in den dünneren weniger blasig verquollene Stärkekörner, dabei je dünner der Kleister ist, um so mehr zerschüttelte Blasenstückchen bis zu ultramikroskopischen Tröpfchen. Von dem dünnsten Kleister sagen sie: „L'amidon à la 100 ne contient pres que plus débris de grains d'amidon. Cest un sol composé de irrésoluble, de teint bleuâtre.“ Sie finden dann, daß einprozentiger Stärkekleister, der bei 130° dargestellt wurde, einen „fond lumineux irrésoluble“ zeigt[1]).

XI. Gefrorene Amylosegallerten.

Läßt man Amylosegallerten irgendwelcher Struktur, auch Kleister, gefrieren, so bilden sich in ihnen Eiskörner, welche die, wie wir sehen werden, ihre Urstruktur beibehaltende Gallerten bei geringer Konzentration in ein grobes Netz, bei größerer Konzentration in eine von mehr oder weniger geschlossenen, den auskristallisierenden Eiskörnern

[1]) Ich sehe hier von den unrichtigen Angaben in der Arbeit ab.

entsprechenden Löchern durchsetzte, sehr formbeständige, den Trockengallerten in mancher Beziehung nahestehende Masse verwandeln.

Es sind solche Netzgallerten schon für Gelatine beschrieben worden. H. Ambronn (1891) ließ eine auf Glas ausgebreitete dünne Schicht gefrieren und fand folgendes: „Dünne, wasserreiche Lamellen erscheinen nach dem Gefrieren und Austrocknen in ein feines Netzwerk umgewandelt, welches unter dem Mikroskope fast genau dasselbe Bild ergibt, wie ein Schnitt durch irgendein parenchymatisches Pflanzengewebe. Auch in ihrem optischen Verhalten stimmen die Wände der Maschen ganz mit den normalen Zellwänden überein, sie zeigen eine starke Doppelbrechung und dieselbe Orientierung des optischen Elastizitätsellipsoids."

H. Molisch (1897, S. 7) ließ zweiprozentige Gelatinelösung gefrieren und erhielt eine Netzgallerte, welche er in seiner Fig. 5 abbildete, die R. Zsigmondy (1912, S. 67, Fig. 12) in seinem Buche reproduzierte. Molisch hat auch Stärkekleister aus Kartoffelstärke, „der bei Zimmertemperatur eine zitternde Gallerte bildete", direkt unter dem Mikroskope gefrieren lassen. Er sagt S. 9: „Beim Gefrieren ließ sich im Mikroskop ungefähr dasselbe beobachten, wie bei Gelatine. Auch hier fand eine Sonderung von Kleister und Wasser statt, welche zur Umwandlung des Kleisters in eine schwammige Masse führte. Die zahlreichen im Gesichtsfelde auftauchenden Eispünktchen vergrößern sich auf Kosten des dem Kleister entzogenen Wassers, so daß schließlich dieser als ein sehr wasserarmes Gerüstwerk die zahllosen Eisklümpchen umschließt. Auch das Kleistermaschenwerk bleibt nach dem Auftauen erhalten (Fig. 12), da die Stärkesubstanz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nur eine geringe Wassermenge aufzunehmen vermag. Bei höherer Temperatur aber, z. B. bei gelindem Erwärmen über der Flamme, verschwindet die Schwammstruktur sofort, die Stärke wird wieder Kleister."

Für das Verständnis der Bildungsweise dieser Netzgallerte sind Versuche, welche Molisch mit Emulsionen von Karmin usw., mit Farbstofflösungen, mit Kochsalzlösung usw. anstellte, von Bedeutung. In allen Fällen sah er Netze aus den zusammengerückten Karminkörnchen, den durch Wasserentziehung konzentrierten Farbstofflösungen, Salzlösungen usw. dadurch entstehen, daß das Eis an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit gleichzeitig zu kristallisieren begann, dem bebetreffenden Stoff das Suspensions- oder Lösungswasser entziehend und ihn vor sich hertreibend und in die Zwischenräume zwischen die Eiskörner schiebend.



Wir müssen also annehmen, daß das Eis bei der Bildung der Netzgallerte der Amylose auch diese durch Bildung und Ausdehnung der Eiskörner formt, das Wasser an sich reißt und aus den Poren der Gallerte herausnimmt, die Gallerte zugleich zusammenpressend und zum Netz formend. Aber es wird auch zu erwarten sein, daß die von der Bildung des Eises unabhängige, wahrscheinlich infolge der Erniedrigung der Temperatur eintretende Wasserabgabe des Hydrohyls eine Kontraktion der Gallerte einleitet die bei der Bildung der Netzgallerte auch mitwirkt. Daß die Substanz der Netzgallerte des gefrorenen und aufgetauten Kleisters nicht mehr klebend ist, wissen wir schon lange (A. Vogel, Gilbert's Annalen der Physik **64**, 167 [1820]); sie ist durch Wasserabgabe stark verändert.

Ich habe schon früher 1895 gezeigt, daß die bei 10° aus dünnen Amyloselösungen entstehenden Fäden und Netze im Hellfelde des Mikroskopes nicht homogen, sondern körnig erscheinen und habe das auch in der dort mitgeteilten Figur angedeutet, die hier reproduziert ist.

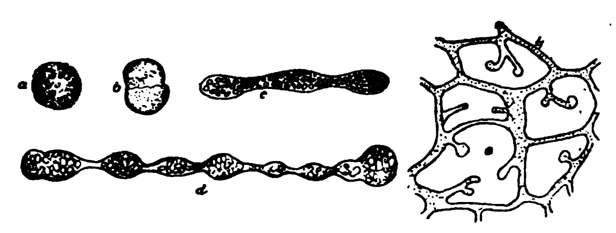


Fig. 12

Aus Stärkelösung bei 10° abgeschiedene Kugeln (a, b), Fäden (c, d) und Netze (e). (Nach Arthur Meyer [1895], Tafel VII, Fig. Z.)

Die gefundenen perlschnurartigen Fäden und die Kugeln zeigen deutlich, daß auch beim Gefrieren eine aktive Kontraktion der Substanz statthatte.

Da man bisher über die feinere Struktur der gefrorenen Gallerten nichts wußte, habe ich zuletzt noch einige Versuche zur Aufklärung dieser Angelegenheit angestellt.

Die beschriebenen Strukturen wurden alle im Dunkelfelde untersucht.

Zuerst wurde eine aus Arrowroot bei 138° hergestellte zehnprozentige Lösung der Amylose 30 Stunden bei 18° stehen gelassen, bis sie erstarrt war, dann untersucht. Es hatte sich eine normale Kugelgallerte gebildet, deren große Kugeln ungefähr einen Durchmesser von 20 Mikr. besaßen Die Gallerte wurde dann 3,5 Stunden auf — 13° abgekühlt, die gefrorene Masse in Wasser von 18° gelegt und

dann untersucht. Sie erschien in bekannter Weise elastisch schwammig, das Wasser ließ sich mit der Hand leicht größtenteils ausdrücken und wurde beim Zurückbringen in Wasser wieder wie von einem Schwamme aufgenommen. Es zeigte sich, daß die im Dunkelfeld zu beobachtende Struktur der frischen Kugelgallerte im wesentlichen erhalten war; die Kugeln traten viel deutlicher als bei Trockengallerten, aber ähnlich wie dort, alle als schwächer lichtbrechende Gebilde in der körnigen, leuchtenden übrigen Masse hervor. In der relativ dichten Masse der

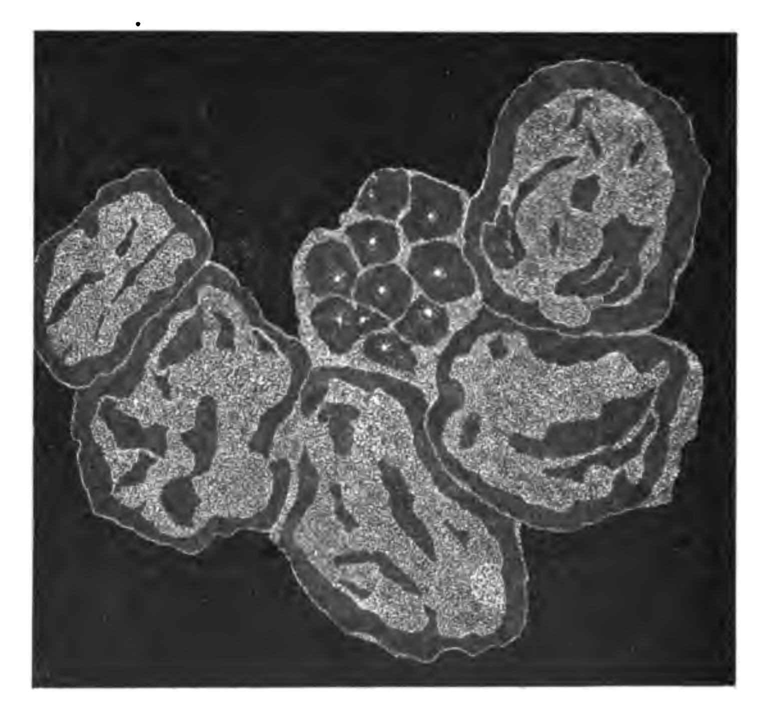


Fig. 13
Dunkelfeldbild einer dünnen Schicht vierprozentigen Maisstärkekleisters.

Kugelgallerte waren unregelmäßig gestaltete große wassererfüllte Hohlräume enthalten, die meist in verschiedener Weise miteinander korrespondierten. Erwärmte man die Gallerte auf 80° mit Wasser, so nahm sie wieder das ultramikroskopische Aussehen der frischen Kugelgallerte an.

Ferner wurde in der früher angegebenen Weise ein vierprozentiger Kleister aus Maisstärke hergestellt. Die Blasen, welche den bei 18° 30 Stunden aufbewahrten Kleister bildete, besaßen einen Durchmesser

von ungefähr 50 bis 60 Mikr., waren meist faltig zusammengefallen und besaßen eine Wand, die häufig außen leuchtende Körnchenmassen zeigten, dann eine nur fast homogen aufhellende, breite Schicht, dann innen wieder leuchtende Körnchen. In Fig. 13 ist eine Partie aus dem erkalteten Kleister dargestellt. Sie wurde im Dunkelfeld des Ks mit E und Okular 4 beobachtet.

Der dicke Kleister wurde wie in dem vorigen Versuche angegeben zum Gefrieren gebracht. Nach dem Auftauen in Wasser von 18⁰ war er in ein schwammiges Gebilde verwandelt, welches, entsprechend dem größeren Wassergehalte der Gallerte, lockerer war als das im vorigen Versuche erhaltene. Die grobe Struktur dieser Gefriergallerte näherte sich mehr der Netzstruktur, doch waren auch hier noch unregelmäßige, mit Wänden versehene, ein- oder mehrseitig mit Nachbarräumen korrespondierende Hohlräume vorhanden. Die Wände der Hohlräume ließen keine Zusammensetzung aus Blasen erkennen, erschienen vielmehr relativ gleichmäßig von kleinen unregelmäßigen Körnern durchsetzt, die wohl hauptsächlich der Peripherie und den innersten Schichten der Blasen angehörten. Die Gallertmasse war also anscheinend auch hier durch Wasserentziehung und Druck dichter geworden. Erwärmte man ein Stückchen der Gefriergallerte auf 80⁰ in Wasser, legte man es vorsichtig unter das Deckglas und beobachtete man es sorgfältig im Dunkelfelde, so traten die mehr oder weniger zusammengefallenen Blasen wieder klar hervor, nicht anders als im ungefrorenen Kleister. Ganz ähnlich wie in Trockengallerten, waren also auch hier die Strukturen durch das Gefrieren nicht wesentlich verändert, nur undeutlich geworden.

Um die gröbere Struktur kennen zu lernen, welche verdünntere Gallerten durch die Eisbildung erhalten, habe ich noch die folgenden Versuche angestellt.

1,5 prozentiger Stärkekleister aus Maisstärke, welcher nach eintägiger Aufbewahrung bei 18⁰ noch flüssig war, wurde bei — 16⁰ zum Gefrieren gebracht. Nach dem Auftauen bei 18⁰ zerfiel die sehr locker-schwammige Masse leicht in Stücke. Die Masse hatte jetzt durchaus eine grobe Netzstruktur. Die Fäden des Netzwerkes waren sehr verschieden dick, ähnlich denen der Fig. 12e; die einzelnen Fäden waren selbst in ihrem Verlauf oft unregelmäßig, ähnlich wie d der Fig. 12, angeschwollen, und es fanden sich auch blinde, angeschwollene Enden.

Eine bei 138⁰ bereitete Stärkelösung, die einen Tag bei 18⁰ gestanden hatte, wurde bei 16⁰ zum Gefrieren gebracht. Die Masse

war locker-schwammig und zerfiel leicht in größere Stücke. Auch hier waren einzelne Stellen der Gallerte rein netzig, an anderen Stellen herrschten unregelmäßig zusammenhängende zarte Lamellen vor, wie sie entstehen müssen, wenn mit geraden Flächen aneinander grenzende Eiskristalle in der Gallerte entstehen.

XII. Kurze Zusammenfassung der gewonnenen Anschauungen.

Wie ich im Kapitel I schon auseinandergesetzt habe, halte ich die kolloide Lösung der Stärke, welche bei 138 bis 140^{0} hergestellt werden kann, nicht für eine molekulardisperse Lösung, obgleich man auch bei Annahme des molekulardispersen Zustandes die Erscheinungen erklären kann, welche sich beim Erkalten der Lösung zeigen. Zuerst scheinen sich einige Tatsachen mit dieser Annahme nicht vereinbaren zu lassen: Der Dispersionsgrad der dispersen Phase ist v i e l zu ungleichmäßig, wenn man die Lösung sofort nach dem Herausnehmen aus dem Paraffinbade nach ganz schneller Erkaltung untersucht; sind beim Verquellen der Stärke in den Röhren Klumpen entstanden, so kann man diese auch bei längerem Erhitzen auf 138^{0} nicht lösen, es findet nur eine Lösung statt, wenn die Kleisterblasen so dünn und ausgebreitet sind, daß ein Ausschwärmen der Teilchen der dispersen Phase aus den Blasenwänden leicht vor sich gehen kann; Kugelgallerten, die man auf 138^{0} mit Wasser erwärmt, lösen sich ohne Zerschütteln nur in die Kugeln, nicht zur amikroskopischen Masse auf. Außer diesen gegen die Entstehung einer molekulardispersen Lösung sprechenden Tatsachen bestimmt mich die Leichtigkeit, mit der alle Tatsachen in Einklang mit meiner Anschauung über die Kleisterbildung zu bringen ist, dazu, die folgende Anschauung über die Natur der bei 138^{0} entstehenden Stärkelösung zu vertreten.

Die Herstellung der kolloiden Lösung aus r e i n e n, mit Jod sich rein blau färbenden Stärkekörnern bei 138 bis 140^{0} verläuft in zwei Abschnitten. Im ersten erfolgt Lösungsquellung der Stärkekörner, im zweiten die Zerstäubung der Stärkeblasen in die Tröpfchen und Kriställchen, welche sie zusammensetzen.

Die Stärkekörner sind geschichtete Sphärite der Amylose, bestehend aus meist amikroskopischen oder submikroskopischen Kriställchen der α- und β-Amylose. Die Kriställchen der β-Amylose wandeln sich bei der Lösungsquellung der Stärkekörner, welche schon bei Temperaturen unter 100^{0} eintritt, in Tröpfchen einer zähflüssigen Lösung von

Wasser in Amylose um, während die der α-Amylose ungelöst bleiben. Dadurch entsteht aus jedem Stärkekorn eine Blase einer durchaus porösen Tröpfchengallerte, deren Tröpfchen nur stark aneinander adhärieren (Fig. 10) und zwischen denen die ultramikroskopisch nachweisbaren Trichite der α-Amylose liegen. Bei Temperaturen von ungefähr 138° wandeln sich auch diese Trichite in Tröpfchen um.

Die Tröpfchen der Lösung von Wasser in Amylose sind alle zähflüssig; bei steigender Temperatur vermindert sich ihre innere Reibung, indem sie zugleich etwas mehr Wasser aufnehmen und dadurch zugleich auch etwas weniger stark lichtbrechend und immer schwerer ultramikroskopisch erkennbar werden. Sie behalten ihre Zähflüssigkeit bei allen Temperaturen zwischen 0 bis 138° bis zu einem gewissen Grade bei, können aber vorzüglich zwischen 60 und 100° leicht zu größeren homogenen Tröpfchen zusammenfließen oder auch nur halb zusammenfließen und so sehr kleine Massen poröser Tropfengallerte (Typus A, Fig. 6) von unregelmäßiger Form oder sogar mehr oder weniger poröse Tropfen (Kugeln) bilden.

Bei der Herstellung der Amyloselösung aus Stärkekörnern werden also zuerst die Blasen der verquollenen Stärkekörner gebildet, was schon ungefähr bei 70° stattfindet. Während nun die Temperatur auf 100° steigt und wohl auch noch etwas länger, fließen schon viele kleinste Tröpfchen zu größeren zusammen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur werden aber die Bewegungen der Tröpfchen so lebhaft, daß ein Ausschwärmen der Tröpfchen aus dem lockeren Verbande stattfindet, so daß nun eine kolloide Lösung durch den völligen Zerfall der Blasen in ihre kleinsten Bausteine eintritt. Diese kolloide Lösung ist nun also nach der Formel Z+Fl gebaut. Die disperse Phase Z ist aber in ihr in sehr verschiedener Größe enthalten, was daher rührt, daß erstens die Kriställchen der Amylose sehr verschieden groß waren, zweitens ein Halb- und Ganzzusammenfließen der Tröpfchen während der Erwärmung und Abkühlung der Lösung stattfand. Wir finden die disperse Phase von amikroskopischer Kleinheit bis zur Größenordnung der dispersen Phase feiner Emulsionen. Die Partikel der dispersen Phase sind um so schwieriger sichtbar zu machen, je heißer die Lösung ist, da sie beim Erkalten Wasser abgeben und dichter werden.

Eine solche heterodisperse Lösung der Amylose erlangt nun niemals eine höhere Dispersität als diejenige war, welche sie kurz nach ihrer Herstellung bei 138 bis 140° besaß.

Beim Abkühlen der Lösung findet immer Verminderung des Dispersitätsgrades statt, die um so weiter geht, je langsamer die Abkühlung erfolgt, je länger man die Lösung auf einer mittleren Temperatur zwischen 0 und 140° hält und je konzentrierter die Lösung ist.

Kühlt man also verdünnte Lösungen der Amylose sehr schnell ab, so behalten die Tröpfchen der Formart Z größtenteils ihre Anfangsgröße bei und setzen sich nur sehr langsam aneinander an, sehr langsam ultramikroskopisch erkennbar werdende Konglomerate bildend, so daß langsam eine äußerst zarte Emulsion entsteht.

Kühlt man konzentrierte Lösungen, in denen die sich bewegenden Tröpfchen leicht und oft miteinander in Berührung treten, ab, so bilden sich, je nach der Konzentration, lockerere oder dichtere Gallerten. Bei schneller Abkühlung können sich dabei aus den Urtröpfchen nur kleine Konglomerate feinster Tröpfchen von unregelmäßiger Gestalt (Körner), bei langsamer Abkühlung größere Kugeln halbverschmolzener kleinster Tröpfchen bilden, deren Masse fast noch eine Kugelgallerte vom Typus A, aus amikroskopischen Tröpfchen bestehend, genannt werden könnte. Diese Elemente, neben solchen, die noch ihre Anfangsgröße beibehalten haben oder zu dichten, einphasigen, etwas größeren Tröpfchen verschmolzen sind, setzen dann die Gallerten in verschiedener Weise zusammen, indem sie sich beim Erkalten der Lösung mehr oder weniger dicht zusammenlagern und mehr oder weniger fest miteinander verkleben. Dabei behalten alle Elemente selbst noch bei Temperaturen unter 0° eine gewisse Zähflüssigkeit, werden nicht fest.

Die Gallerten sind also stets porös und enthalten in ihren völlig miteinander korrespondierenden Hohlräumen das Dispersionsmittel. Letzteres ist in den Hohlräumen leicht beweglich, während das durch die Amylose gelöste Wasser in den Tröpfchen fest gebunden ist im Sinne einer verdünnten Lösung von Wasser in Amylose. Letzteres Wasser kann deshalb auch nur einen geringen Wasserdampfdruck zeigen. Es ist in einer um so geringeren Konzentration in der Amylose der Tröpfchen enthalten, je niedriger die Temperatur der Gallerte ist.

Werden die Gallerten bei mittleren Temperaturen längere Zeit stehen gelassen, so kann, wenn sie eine mittlere Konzentration besitzen, schon durch das Gewicht der Gallerte die disperse Phase zum Teil aus den Hohlräumen ausgepreßt werden.

Werden die Gallerten bei gewöhnlicher Temperatur ausgetrocknet, so verdampft das in den Hohlräumen der Gallerte befindliche Wasser

leicht und die Gallerten fallen zusammen, dabei aber ihre Struktur völlig beibehaltend. Die Struktur wird aber schwerer erkennbar, weil jetzt die Elemente alle dicht beieinander liegen, die Hohlräume ganz verschwinden können. Beim Einlegen in Wasser nimmt die Formart Z die der Temperatur entsprechende Wassermenge wieder vollständig auf, und das Wasser dringt in die Kapillarhohlräume wieder ein. Je höher die Temperatur des Wassers ist, je mehr wird davon in die Gallerte aufgenommen.

Wird eine frische Gallerte mit Wasser erwärmt und die Temperatur mehr und mehr gesteigert, so nehmen die Tröpfchen der Formart Z mehr und mehr Wasser auf, ihre innere Reibung und ihre Lichtbrechung nimmt ab. Dadurch wird die Gallerte weicher und durchscheinender. Ungefähr bei 100° beginnen dann auch die nicht ganz oder halbverschmolzenen Tröpfchen sich voneinander zu trennen und bei weiterem Erwärmen zerfällt sie ganz in ihre Strukturelemente, die in ihrer Gesamtheit immer eine kleinere Oberfläche haben als sie der Gesamtheit der dispersen Phase der kolloiden, frisch bereiteten Lösung zukam, aus der die Gallerte entstand.

Literatur.

Ambronn, H., Einige Beobachtungen über das Gefrieren der Kolloide; Verh. der Kgl. Sächs. Ges. der Wissensch. Math. physik. Kl. **48**, 28 - 31 (Leipzig 1891).

Bachmann, W., Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardioid-Ultramikroskops; Zeitschr. f. anorg. Chemie **78**, 125 (1912).

Bütschli, O., Untersuchungen über Strukturen (mit einem Atlas) (Leipzig 1898).

Gatin-Gruzewska, Z., A. Meyer et G. Schaeffer, Sur la structure ultramicroscopique des empois d'amidon et de leurs constituants; Comptes rendus de la société de Biologie 1908, T. I, 599.

Hardy, W. B., Ueber den Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsystemen; Zeitschr. für physik. Chem. **33**, 326 (1900).

Meyer, Arthur, Referat über Bütschli. Ueber die Herstellung von künstlichen Stärkekörnern oder von Sphärokristallen der Stärke; Bot. Ztg. 1896, 328.

— Referat über H. Rodewald; Bot. Ztg. 1899, 372.

— Untersuchungen über Stärkekörner (Jena 1905).

— Erstes mikroskopisches Praktikum (Jena 1907).

Menz, W., Zeitschr. für physik. Chem. **66**, 129 137 (1909).

Molisch, H., Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen (Jena 1897).

Ostwald, Wo., Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909).

Rodewald, H., Untersuchungen über die Quellung der Stärke (Kiel und Leipzig 1896).

Rodewald, H. u. Kateim, Ueber die Herstellung von Stärkelösungen und Rückbildung von Stärkekörnern aus den Lösungen; SB. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1899, 628.

— Ueber natürliche und künstliche Stärkekörner; Zeitschr. für physik. Chem. **33**, 5 (1900).

Samec, M., Studien über Pflanzenkolloide. I. Die Lösungsquellung der Stärke bei Gegenwart von Kristalloiden; II. Die Lösungsstabilität der Stärke (Dresden und Leipzig 1912).

Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905).

— Kolloidchemie (Leipzig 1912).

Die Hitzekoagulation der Eiweißkörper.[1])

Von Harriette Chick und C. J. Martin.
(Aus dem Lister Institut in London.)

(Eingegangen am 24. März 1913)

Inhalt.

---

[1]) Uebersetzt von J. Matula (Wien). Die in der vorliegenden Zusammenfassung dargelegten Untersuchungen sind ursprünglich in vier Mitteilungen (On the „heat coagulation" of Proteins) im Journal of Physiology erschienen: I. **40**, 404 (1910); II. **43**, 1 (1911); III. **45**, 61 (1912); IV. **45**, 261 (1912).

I. Teil.

Einleitung.

Bei Erhitzen vieler Proteinlösungen erfolgt mit dem Anstieg der Temperatur eine irreversible Zustandsänderung, die sogenannte „Hitzekoagulation". In analoger Weise werden bei den meisten Eiweißkörpern, die durch aktive physiologische Eigenschaften ausgezeichnet sind (wie die Fermente, Toxine, Lysine, Opsonine, Komplemente usw.) diese Eigenschaften durch Erhitzen über eine gewisse Temperatur zerstört.

Bis jetzt hat man ganz allgemein die Temperatur, bei der diese Zustandsänderung oder diese Inaktivierung erfolgt, als eine Art physikalische Konstante betrachtet, die für das betreffende Protein charakteristisch ist und nur je nach den Versuchsbedingungen kleinen Aenderungen unterworfen ist. Dies ist jedoch eine ganz falsche Betrachtungsweise dieses Gegenstandes; die wohlbekannte Tatsache, daß die Zerstörung der aktiven Eigenschaften bzw. die Fällung nicht augenblicklich verläuft, weist auf einen zeitlichen Vorgang hin, in welchem die Wärme nur die Hilfsrolle eines beschleunigenden Faktors spielt. Diese Ansicht der Eiweißkoagulation wurde von J. Duclaux (1893) ausgesprochen und seitdem von L. W. Famulener und Th. Madsen (1908) für die Inaktivierung der Lösungen dreier Antigene, des Vibriolysins, Tetanolysins und des Serumhämolysins, und von Th. Madsen und O. Streng (1909) für das Agglutinin aufgestellt.

Wir selbst haben uns zunächst mit einer Erforschung der Gesetze, welche die Koagulation der reinen Eiweißlösungen beherrschen, beschäftigt, weil dieser Vorgang der Anwendung exakter quantitativer Methoden leichter zugänglich ist.

Die Tatsache, daß verschiedene Eiweißkörper mehr oder weniger durch Erhitzen ihrer Lösungen koaguliert werden können, hat sich für ihre Identifizierung und Differenzierung als sehr nützlich erwiesen. [W. Hewson (1772), W. Kühne (1864), L. Frederich (1877), Th. Weyl (1877), W. D. Halliburton (1884)].

Weyl fand, daß die Temperatur der Hitzekoagulation, selbst wenn sie den Charakter einer physikalischen Konstante hätte, doch durch verschiedene Bedingungen eine Aenderung erfährt. O. Hammarsten (1897) fand, daß Serumglobulin, für welches die Koagulationstemperatur von F. Hoppe-Seyler auf 72—75° C bestimmt worden war, je nach der Schnelligkeit, mit der die Temperatur anstieg und je nach der Konzentration des Proteins und der Salze zwischen 68° und 80° koagulierte. T. Osborne und G. F. Campbell

(1900) fanden ähnliche Differenzen in der Koagulationstemperatur von Eieralbumin bei Variation des Eiweiß- und Salzgehaltes. Ein vierter Faktor von sehr großem Einfluß ist der Zusatz von selbst sehr geringen Mengen von Säure und Alkali. Halliburton (1884) fand beim Serumalbumin, daß durch Neutralisation einer alkalischen Lösung die Koagulationstemperatur von 80° auf 78° und bei weiterem Säurezusatz sogar auf 53° C sinkt.

Der Wert der Koagulationstemperatur als Mittel zur Differenzierung verschiedener Proteïne wurde von J. B. Haycraft und T. R. Duggan (1890) einer strengen Kritik unterzogen, welche hervorhoben, daß der Vorgang der Koagulation eine gewisse Zeit erfordert, und daß die Koagulationstemperatur ansteigt, wenn sich die Eiweißkonzentration vermindert. Eine analoge Kritik übte J. Duclaux (1893). Auf der anderen Seite verteidigte R. T. Hewlett diese Methode, welche, wenn sie in Hinsicht auf gewisse Standardbedingungen vervollkommnet und Sorge dafür getragen wird, daß die oben erwähnten vier Bedingungen konstant bleiben, wichtige Aufschlüsse zu erteilen vermag. Es scheint jedoch aus weiter unten angeführten Versuchen hervorzugehen, daß, wie es schon J. Duclaux behauptet hat (1893), das Erhitzen einer Lösung keine Methode ist, welche an sich zu einer fraktionierten Trennung der Eiweißkörper führen kann, wenn nicht der Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Eiweißkörper aus der Lösung ausfallen, sehr beträchtlich wäre. Wäre der Vorgang ein reversibler, so stünde die Sache etwas anders und die Methode würde an Bedeutung mit der der fraktionierten Destillation wetteifern.

Natur der Hitzekoagulation.

Die Koagulation der Proteinlösungen ist keine bloße Wirkung der Temperatur. Wasser als solches oder in Form von Dampf ist dabei von wesentlicher Bedeutung. Trockene oder nahezu trockene Eiweißkörper können ohne Aenderung auf viel höhere Temperaturen erhitzt werden. O. Cohnheim (1900, 141) zitiert eine Beobachtung von A. Michel und A. Wichmann, nach welcher trockene Albuminkristalle auf 150° C erhitzt werden können, ohne daß eine Aenderung erfolgt. Weiter können Eiweißkörper, die in 70 Proz. Alkohol löslich sind, in dieser Lösung gekocht werden, ohne daß das Eiweiß ausfällt; hingegen erfolgt eine Koagulation, wenn diese Lösung mit Wasser verdünnt und auf die nämliche Temperatur erwärmt wird. (Osborne [1909], 21.)

Der Gegensatz zwischen der Hitzewirkung auf Eiweiß im trockenen und nassen Zustande ist eine wohlbekannte Tatsache. Mit Ausnahme der obenerwähnten Beobachtung konnten wir in der Literatur keine experimentellen Angaben über diesen Punkt finden.

Wir erhitzten daher kristallinisches Eieralbumin und Methämoglobin in einem Luftbad mit einem Oelmantel. Das Eiweiß wurde soviel als möglich durch Quetschen in einer Presse zwischen Filtrierpapier vom Wasser befreit; dieses Präparat enthielt noch 20 Proz. Wasser. Gewogene Mengen von einigen Dezigramm wurden in kleine Musselinsäckchen gegeben und im Luftbad, durch welches ein Luftstrom passierte, erwärmt. Wenn nur geringe Mengen verwendet werden, ist es nicht notwendig, das Eiweiß vorher zu trocknen, da, solange das restliche Wasser im Verdunsten begriffen ist, die Substanz nicht die Umgebungstemperatur annimmt. Wir fanden, daß das kristallinische Eieralbumin nach fünfstündigem Erhitzen auf 120° C noch vollkommen wasserlöslich ist. Bei 130° änderte es sich langsam und nach vierstündigem Erhitzen bei dieser Temperatur wurden 22 Proz. des Materials wasserunlöslich. Eine ähnliche Probe, die in einer versiegelten Röhre derselben Prozedur unterworfen wurde (so daß also die Substanz der Temperatur des Bades bei Gegenwart von Wasserdampf unterworfen wurde), wurde nach wenigen Augenblicken vollständig wasserunlöslich. Methämoglobin blieb bei vierstündigem Erwärmen auf 110° C unverändert; Versuche bei einer höheren Temperatur wurden mit diesem Eiweißkörper nicht ausgeführt.

Die sogenannte Hitzekoagulation scheint demnach mit einer Reaktion zwischen Eiweiß und Wasser in Verbindung zu stehen, welche unter geeigneten Bedingungen zur Ausfällung des ersteren führt. Wenn dies der Fall ist, so kann man nur schwierig sich vorstellen, daß dies nur bei oder über einer gewissen Temperatur eintreten kann; eine Erklärung, welche mehr in Einklang mit den Vorstellungen der heutigen Chemie steht, wäre die, daß die Hitzekoagulation eine Reaktion mit hohem Temperaturkoeffizienten ist, deren Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Eiweißkörpern und verschiedenem Salz- und Säuregehalt der Lösung beträchtlich variiert.

Um diese Erklärung zu prüfen, haben wir den Vorgang der Hitzekoagulation und den Einfluß, welchen Reaktion und Salzgehalt auf denselben haben, untersucht, wobei wir im allgemeinen kristallisiertes Hämoglobin und Eieralbumin verwendeten.

Die verschiedenen Eiweißlösungen wurden bei konstanter Temperatur gehalten und von Zeit zu Zeit wurde der Eiweißrückstand in

entnommenen filtrierten Proben bestimmt. Es wurde von uns recht gut erkannt, daß wir dabei die Aenderungsgeschwindigkeit in einer Reaktion messen, welche zwei verschiedene Prozesse umfaßt. Wie W. B. Hardy hervorhob (1899), besteht die Fällung oder Koagulation des Eiweißes unter der Einwirkung von heißem Wasser aus zwei unterschiedlichen Vorgängen: Erstens der Denaturierung und zweitens der darauffolgenden Agglutination der denaturierten Teilchen. Dieselbe Ansicht wurde später von Wo. Pauli und H. Handovsky ausgesprochen (1908, 425).

Wir waren in der Lage, eine getrennte Untersuchung dieser beiden Stadien durchzuführen und zu zeigen, daß die Denaturierung in einer durch äußere Umstände (wie Temperatur, Reaktion und Salzgehalt) beeinflußten Reaktion zwischen Eiweiß und heißem Wasser besteht, die ganz analog anderen chemischen Vorgängen ist. Auf diese Denaturierung folgt oder folgt nicht, je nach den Versuchsbedingungen, eine Ausfällung des veränderten Eiweißes; auch dieser letztere Vorgang wird von den oben erwähnten äußeren Bedingungen beeinflußt, jedoch in gänzlich verschiedener Weise. Es ist ja seit den ersten Untersuchungen über die Hitzekoagulation allgemein bekannt, daß, wenn Reaktion und Salzgehalt einer Eiweißlösung innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden, keine Ausfällung beim Erhitzen dieser Lösung eintritt.

Die ersten Versuchsreihen über Denaturierung wurden bei Gegenwart kleiner Mengen von Ammonsulfat ausgeführt, welches beim Eieralbumin und Hämoglobin die Ausfällung des veränderten Eiweißes beschleunigt. Die Filtrate der teilweise koagulierten Lösungen wiesen keinerlei Zeichen irgendwelcher Aenderungen auf und blieben auch weiterhin beim Stehen bei einer niederigeren Temperatur unverändert. Bei diesen Versuchsbedingungen war die Zeit, welche die Agglutination des veränderten Eiweißes beanspruchte, so gering, daß für die Zeitbestimmung des vollständigen Versuches bloß die Geschwindigkeit der Aufeinanderwirkung von Wasser und Eiweiß in Betracht kam, innerhalb welcher Grenzen der vollständige Vorgang zu liegen kommt.

In jenen Fällen, in denen die Fällung nicht so rasch auf die Denaturierung folgt oder undeutlich ist, wie z. B. bei den Versuchen mit Eieralbumin in alkalischer Lösung (siehe S. 76 u. ff.) mußte die Methodik modifiziert werden.

II. Teil.

Der Vorgang der Denaturierung und seine Beeinflussung durch verschiedene Faktoren.

1. Denaturierung des Hämoglobins.

Das Hämoglobin wurde aus Pferdeblut hergestellt und nach dem von F. N. Schulz (1908) beschriebenen Verfahren aus Ammonsulfatlösungen auskristallisiert. Die Kristalle wurden durch Trocknen zwischen Filtrierpapier von ihrer Mutterlauge befreit. Zu den Versuchen wurde eine dreiprozentige, etwas Ammonsulfat enthaltende Hämoglobinlösung verwendet.

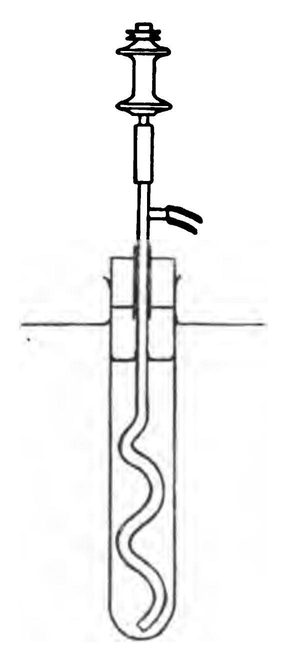


Fig. 1

Versuchsmethodik. Die in diesen und den folgenden Experimenten befolgte Methodik bestand darin, verschiedene Lösungen des reinen Proteins bei konstanten, aber verschiedenen Temperaturen zu halten und nach bestimmten Zeitabschnitten Proben hiervon zu entnehmen und die Konzentration des unveränderten Proteins zu bestimmen. Die Eiweißlösungen wurden in eine Proberöhre von zirka 200 ccm Inhalt gegeben, welche mit einem Rührer, der aus einer

gebogenen Glasröhre bestand, versehen war. Der obere Teil des Rührers führte durch ein in dem Kork angebrachtes Glasrohr. Das untere Ende dieses röhrenartigen Rührers war offen, das obere verschlossen und an einer Drehspindel befestigt. Nahe dem oberen Ende des Rührers war ein seitliches Rohr eingeschmolzen, durch welches die Entnahme der Proben erfolgte. Diese Proberöhre wurde in ein Wasserbad getaucht, in welcher die Wasseroberfläche zur Vermeidung der Verdunstung mit einer halbzölligen Schicht von Petroleum bedeckt war. Das Bad wurde beständig gerührt und vermittels einer Gasflamme und eines Toluolregulators auf konstanter Temperatur erhalten. Die Aenderungen der Temperatur des Bades selbst überschritten während eines Versuches nicht 0,1 ° C.

Je nach der Größe und dem Inhalt der Röhre waren 8 bis 10 Minuten erforderlich, damit die Lösung die Temperatur des Bades erreichte. Nachdem eine gewisse Zeit zur Erreichung der Temperatur des Bades verstrichen war, wurden in aufeinanderfolgenden Zeiten aus dem Inhalt der Röhren Proben entnommen, gekühlt, filtriert und das in Lösung bleibende Eiweiß bestimmt.

Die Bestimmung des Eiweißgehaltes in den Proben. Das in Lösung bleibende Eiweiß wurde kolorimetrisch bestimmt, wobei die erste Probe als Standard genommen und gleich 100 gesetzt wurde. Dieser Vergleich geschah mit einem selbstverfertigten Apparate, der sich für diese Zwecke geeigneter erwies, als andere viel kompliziertere Apparate, die wir prüften.

Es wurden drei Eprouvetten von gleichem Durchmesser und gleicher Nuance in der Färbung des Glases sorgfältig ausgewählt. Die drei Röhren wurden in einer schmalen Pappschachtel beobachtet, welche genügend lang war, um dieselben in eine Reihe zu halten, und genügend tief, um sie bequem halten zu können. An den längeren Seiten der Schachtel, genau einander gegenüber, wurden zwei viereckige Oeffnungen ausgeschnitten, durch welche die Farbe beobachtet werden konnte, wenn die Schachtel gegen Licht gehalten wurde. Ueber die an der beleuchteten Seite gelegenen Oeffnung wurde ein Zigarettenpapier geklebt. Zwei Röhren enthielten die soweit als notwendig verdünnte Standardlösung, während die dritte ein bekanntes Volum der zu bestimmenden Lösung enthielt. Diese wurde durch vorsichtiges Zufließen von destilliertem Wasser aus einer Bürette so lange verdünnt, bis ihr Farbton nicht von dem der beiden anderen Röhren, zwischen welchen sie sich befand, zu unterscheiden war. Dann wurde eine weitere Menge von Wasser so lange hinzugefügt,

bis ein Farbenunterschied wieder bemerkt werden konnte. Das Mittel zwischen den Ablesungen, innerhalb welcher noch ein Unterschied bemerkt werden konnte, wurde als Endpunkt genommen.

a) Die Natur des Prozesses; die Reaktionsgeschwindigkeit der Denaturierung.

Tabelle I

Denaturierung von Hämoglobin, dreiprozentige Lösung.

Versuch	Temperatur des Bades °C	Zeit in Minuten = t[1])	Konzentration des Hämoglobins (die der ersten Probe = 100) = C	$\log_{10} C$	$K = \frac{\log C_0 - \log C_n}{t_n - t_0}$
1	60	$0 = t_0$	$100 = C_0$	2,000	—
		30	54	1,732	0,0089
		90	13,5	1,130	0,0097
					Mittel 0,0093
2	62,6	$0 = t_0$	100	2,000	—
		20	42	1,623	0,019
		45	12	1,079	0,020
		70	4,8	0,681	0,019
					Mittel 0,019
3	65,6	$0 = t_0$	100	2,000	—
		10	35,5	1,550	0,045
		20	11,0	1,041	0,048
		30	5,0	0,699	0,043
					Mittel 0,045
4	67,6	$0 = t_0$	100	2,000	—
		3	61,4	1,788	0,071
		6	34,8	1,542	0,076
		9	24,9	1,396	0,067
					Mittel 0,071
5	70,4	$0 = t_0$	100	2,000	—
		2	52,5	1,720	0,14
		4	25,3	1,404	0,15
		6	14,1	1,150	0,14
		7,5	7,6	0,886	0,15
					Mittel 0,15

[1]) Die Zeit wurde von der Entnahme der ersten Probe an gerechnet, d. h. von einem Zeitpunkte an, in welchem die Temperatur von Röhre und Inhalt erfahrungsgemäß jene des Bades angenommen hatte.

In Tabelle I sind die Resultate von fünf Experimenten an einer Hämoglobinlösung, die ungefähr 3 Proz. Eiweiß enthielt (was durch Wägung des durch Kochen erhaltenen Koagulums bestimmt wurde), bei Temperaturen von 60°—70° C zusammengestellt. Die Konzentrationen des in Lösung verbliebenen Hämoglobins sind auf die Konzentration der ersten Probe, welche als 100 bezeichnet wurde, bezogen. Die ersten Proben wurden nach einer bestimmten Zeit entnommen, welche nötig war, damit die Lösung die Temperatur des Bades annahm, und die angegebenen Zeiten sind von dem Augenblicke der Entnahme der ersten Probe gerechnet.

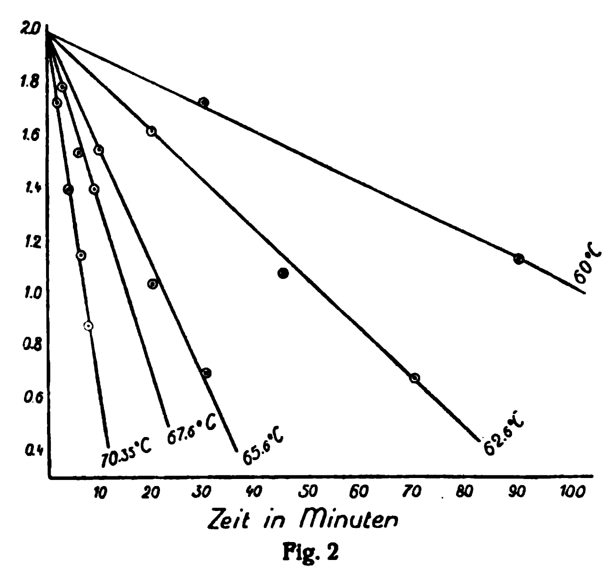


Fig. 2

Denaturierung einer dreiprozentigen Hämoglobinlösung bei Temperaturen innerhalb 60 und 70° C (Ausgangskonzentration = 100). Die Ordinaten entsprechen den Logarithmen der Hämoglobinkonzentrationen.

In der letzten Kolonne sind die Werte für die Geschwindigkeitskonstante verzeichnet, die unter der Annahme berechnet worden war, daß der Verlauf des Prozesses ein logarithmischer ist. Sie stimmen untereinander gut überein und zeigen so an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional der Konzentration des unveränderten Hämoglobins ist. Die graphische Darstellung dieses Verhaltens finden wir in Fig. 2, wo die Logarithmen der Hämoglobinkonzentrationen als Funktionen der Zeit aufgetragen sind. Auf diese Weise erhalten wir entsprechend den fünf Versuchsreihen

der Tab. I fünf gerade Linien. Mit dem Anstieg der Temperatur werden diese Linien rasch steiler und der Wert der Geschwindigkeitskonstanten in Tab. I wird größer.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht hervor, daß die bei der Hitzekoagulation einer Hämoglobinlösung stattfindende Reaktion eine Reaktion „erster Ordnung" (monomolekulare Reaktion) ist.

Unsere Erklärung dieser Tatsachen ist folgende: Wasser reagiert mit Hämoglobin, welche Reaktion in der Abspaltung von Hämatin und in der Bildung eines unlöslichen Proteins besteht. Da das Wasser sich in gewissermaßen unendlichem Ueberschuß befindet, wird bei jedweder Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit bloß durch die Konzentration des übrigbleibenden Hämoglobins bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Reaktion zwischen Wasser und Hämoglobin unmerklich, wird aber bei Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt, mit anderen Worten, die Reaktion hat einen hohen Temperaturkoeffizienten. Dieser wurde für die Denaturierung des Hämoglobins und Eieralbumins bestimmt, wie noch später besprochen werden soll.

Was die Natur dieser Spaltung anlangt, so wissen wir nichts Näheres darüber; jedoch zeigt die Erscheinung einige Analogien mit der Hydrolyse des Rohrzuckers.

Die Wirkung der Temperatur auf die Denaturierungsgeschwindigkeit des Hämoglobins wurde durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die aus Tab. I entnommenen Werte sind in Tab. II verwertet, woraus zu ersehen ist, daß zwischen 60 und 70° C der Temperaturanstig einen regelmäßigen Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit hat.

Tabelle II

Der Temperaturkoeffizient der Denaturierung des Hämoglobins.

Material	Temperatur des Bades °C = t	Geschwindigkeitskonstante = K	$\log_{10}$ $(K \times 10^8)$ = log k	Mittlere logarithmische Differenz der Geschwindigkeitskonstante für 1° C	Temperaturkoeffizient, mittlere relative Aenderung der Geschwindigkeitskonstante für 1° C	$\mu = \frac{2 T_o T_n}{T_o - T_n} \log_e \frac{K_o}{K_n}$
Hämoglobin	70,4 = t_o	0,15 = K_o	2,176 = log k_o	—	—	—
	67,6	0,074	1,869	0,109	—	58,700
	65,6	0,044	1,643	0,111	—	59,410
	62,6	0,019	1,278	0,115	—	61,030
	60	0,0093	0,968	0,116	—	61,070
				Mittel: 0,113	1,30	Mittel: 60,050

Diese gehorcht annähernd einem logarithmischem Gesetze, indem die mittleren logarithmischen Differenzen in der Geschwindigkeitskonstante für einen Temperaturanstieg von 1° C, wie sie aus verschiedenen Versuchen berechnet wurden, innerhalb der beobachteten Grenzen konstant bleiben. Diese Beziehung ist in Fig. 3 graphisch dargestellt, in welcher die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur dargestellt auf einer Geraden zu liegen kommen.

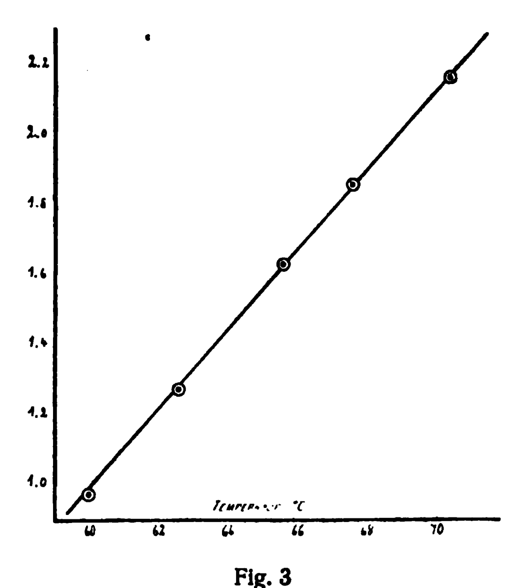


Fig. 3

Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hämoglobindenaturierung. Als Ordinaten fungieren die Logarithmen der Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstante (K), als Abszisse die Temperaturen.

Die Formel von S. Arrhenius und J. H. van't Hoff, in welche ein weiterer zur absoluten Temperatur in Beziehung stehender Faktor eingeführt ist, bringt, wie in vielen Fällen gefunden wurde, die Wirkung der Temperatur gut zum Ausdruck und könnte daher hier gleichfalls neben dem oben besprochenen einfacheren Gesetze angewendet werden. Die Werte für $\mu \left(= \frac{2 T_o T_n}{T_o - T_n} \log_e \frac{K_o}{K_n}\right)$ sind in der letzten Kolonne der Tab. II gegeben und zeigen eine gute annähernde Konstanz. In Hinsicht aber auf das geringe Temperaturbereich, in welches diese Versuche fallen, ist es schwer zu sagen, welcher Ausdruck hier besser anwendbar ist.

Aus Tab. II ist zu ersehen, daß die Denaturierungsgeschwindigkeit des Hämoglobins bei einem Temperaturanstieg von 1° C um das 1,3fache, für 10° C als um das 13,8fache wächst. Dies ist aber ein ganz außerordentlich großer Temperaturkoeffizient; wie wir aber später sehen werden, ist die Wirkung der Temperatur auf die Denaturierungsgeschwindigkeit des Albumins noch viel größer. Diese hohen Temperaturkoeffizienten erklären es auch, weshalb beim Erwärmen einer Eiweißlösung die Koagulation plötzlich bei oder nahe bei einer bestimmten Temperatur erfolgt.

c) Zusammenfassung.

1. Die vollständige Löslichkeit des Eieralbumins und Methämoglobins nach trockenem Erwärmen auf hohe Temperaturen (vierstündiges Erhitzen auf 110° und 120° C) weist darauf hin, daß die Hitzekoagulation keine bloße Temperaturwirkung, sondern eine Reaktion zwischen Wasser und Eiweiß ist (Denaturierung), die von einer Ausfällung des veränderten Eiweißes begleitet ist.

2. Die Denaturierung des Hämoglobins ist ein regelrechter Zeitprozeß, der als eine Reaktion erster Ordnung verläuft, so daß die Aenderungsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional der Konzentration des in Lösung verbliebenen Hämoglobins bleibt.

3. Die Reaktion wird von der Temperatur nach dem Gesetze von van't Hoff und Arrhenius oder irgendeinem logarithmischen Gesetze beeinflußt. Der Temperaturkoeffizient ist außerordentlich hoch und beträgt 1,3 für 1° C und 13,8 für 10° C. Dieser bei anderen Proteinen noch größere Temperaturkoeffizient ist Ursache der irrigen Vorstellung einer spezifischen Koagulationstemperatur

2. Denaturierung des Eieralbumins.

Das kristallinische Eieralbumin wurde aus dem Eiklar frischer Eier nach der Methode von F. G. Hopkins und S. N. Pinkus (1898) dargestellt. Die Kristalle wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier so gut als möglich getrocknet. Eine ziemlich konzentrierte Lösung in destilliertem Wasser, welche 20,8 Proz. Albumin und 8,4 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ enthielt, bildete die Stammlösung; sie wurde mit der erforderlichen Wassermenge verdünnt. Die Stammlösung wurde in einem kalten Raume aufbewahrt, da es nicht günstig erschien, irgendein Schutzmittel hinzuzufügen. Auch die Anwesenheit von Toluol erhöht in hohem Maße die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Verwendung gelangte eine einprozentige Lösung von Eieralbumin; die Versuche waren den oben ausführlich beschriebenen Experimenten am Hämoglobin ähnlich; nur wurde die Albuminkonzentration in den zeitweise entnommenen Proben durch Kochen und Wägung des ausgefällten Eiweißes bestimmt. Die angewandten Temperaturen schwankten zwischen 69° und 77° C.

Die Eieralbuminkristalle wurden zweimal aus Lösungen von Ammonsulfat umkristallisiert. Die Lösungen enthielten freie Säure, und es waren ganz beträchtliche Mengen von Alkali nötig, um die H^+-Ionenkonzentration auf die des destillierten Wassers zu bringen. Die Beobachtungen geschahen mittels Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Wasserstoffkonzentrationsketten, wie noch weiter unten ausgeführt werden soll. Die Tatsache ist hier erwähnt, um darauf hinzuweisen, daß die Eieralbuminkristalle Salze des Eiweißes mit der zur Zeit ihrer Ausfällung anwesenden Säure sind, wie dies nach T. Osborne (1902) auch bei den Edestinkristallen der Fall sein soll. Eine derartige Bildung von Salzen wurde ja von vielen Forschern nachgewiesen, unter anderen von J. Sjöqvist (1895), K. Spiro und W. Pemsel (1898), St. Bugárzsky und L. Liebermann (1898), T. Osborne (1898 I und II und 1902), W. Erb (1901), Wo. Pauli (1907), B. Moore und A. D. Bigland (1910). Im Wasser hydrolysieren diese Salze bis zu einem gewissen Grade, so daß eine Lösung zustande kommt, welche Albuminsalz, Albumin und Säure enthält. Beobachtungen, die auf den Einfluß, welche geringe Reaktionsänderungen auf die Hitzekoagulation ausüben, hinweisen, wurden bereits besprochen; voraussichtlich ist der Verlauf der Reaktion zwischen Eiweiß und heißem Wasser komplizierter als beim Hämoglobin, wie dies auch tatsächlich aus einer weiter unten besprochenen Versuchsreihe hervorgeht (siehe S. 74 u. ff.). Fig. 4 (siehe S. 74) stellt den Verlauf der Denaturierung des Eieralbumins vor. (Konzentration des zurückbleibenden Eiweißes in Abhängigkeit von der Zeit.) Die Punkte liegen auf einfachen Kurven, ein Zeichen, daß der Vorgang in regelmäßiger Weise vor sich geht; eine Prüfung der Kurven zeigt aber, daß das Verhältnis von Konzentration zur Zeit keinem einfachen logarithmischen Gesetze folgt, sondern daß die Konzentration schneller abnimmt, als man annehmen würde, falls man es mit einer Reaktion „erster Ordnung" zu tun hätte und die Geschwindigkeit bloß proportional der Konzentration des unveränderten Eiweißes wäre.

Tatsächlich näherte sich der Verlauf der Reaktion, wie schon W. Sutherland (1911) hervorgehoben hatte, in einigen unserer

Versuche mehr demjenigen einer Reaktion „zweiter Ordnung", indem die Geschwindigkeit der Aenderung in jedem Moment proportional dem Quadrate der Konzentration des zurückbleibenden Eiweißes ist. Dieses Verhältnis ist unseres Erachtens jedoch kein wesentliches, sondern läßt sich aus der fortschreitenden Reaktionsänderung während der Hitzekoagulation erklären.

Die Denaturierungsgeschwindigkeit ist Aenderungen der Reaktion gegenüber sehr empfindlich. In saurer Lösung besteht innerhalb der in den meisten unserer Versuche verwendeten Aziditäten eine annähernde Proportionalität zwischen mittlerer Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration. Dies zusammen mit der Tatsache, daß die fortschreitende Verminderung der Azidität während der Denaturierung in saurer Lösung ungefähr proportional der Konzentrationsverminderung des unveränderten Eiweißes ist (siehe Tab. V und VI), erklärt diese Koinzidenz.

Dies gilt für ein gewisses Aziditätsbereich; innerhalb desselben ist die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Wasserstoffionenkonzentration, welche ihrerseits wieder ungefähr proportional der Konzentration des unveränderten Eiweißes ist. Unter diesen Bedingungen kann also eine Reaktion erster Ordnung eine solche vortäuschen, in welcher die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional dem Quadrate der Eiweißkonzentration ist; denn zufolge des linearen Verhältnisses zwischen Eiweiß- und Wasserstoffionenkonzentration einerseits und zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration andererseits, erscheint es so, als ob die Eiweißkonzentration in einem quadratischen Verhältnisse die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen würde.

Wurde dagegen dafür Sorge getragen (siehe S. 82), daß die Wasserstoffionenkonzentration während des ganzen Versuches konstant bleibt, so verlief die Denaturierung des Eieralbumins in gleicher Weise wie beim Hämoglobin, als eine Reaktion „erster Ordnung".

a) Die Säure- und Alkalibindung von dem Eiweiß während der Hitzekoagulation.

Ehe wir an die Beschreibung der Versuche gehen, welche zum Zwecke einer Untersuchung der Wirkung von Azidität und Basizität auf die Hitzekoagulation der Eiweißkörper ausgeführt wurden, wird es nötig sein, ein Wort über die allgemeinen Beziehungen zwischen Eiweiß und Alkalien bzw. Säuren zu sagen. Daß Eiweißkörper mit Säuren und Basen Verbindungen bilden, wurde schon vor langer

Zeit (1866) von E. Platner hervorgehoben, und seitdem ist die Reaktion zwischen Eiweiß und Säuren mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht worden. Unter diesen sind wohl am wichtigsten die von St. Bugárzsky und L. Liebermann verwendete Konzentrationskettenmethode mit deren Hilfe sie die Aziditätsabnahme (Wasserstoffionenkonzentration) von verdünnten Säuren maßen, denen wechselnde Mengen von Eiweiß hinzugefügt wurde, und ferner jene von B. Moore und A. D. Bigland (1910) verwendete Methode, welche die Säuremengen bestimmten, welche aus einer in einem Dialysator befindlichen sauren Eiweißlösung entfernt wurden. Leider wurden in keinem Falle die Versuche mit reinen Eiweißkörpern gemacht.

Wir führten eine Reihe von Messungen (1910, 423, und 1911, 11) mit reinem Eieralbumin aus, wobei wir die Methode von St. Bugárzsky und L. Liebermann verwendeten und bestimmten die in der Kälte von einer konstanten Gewichtsmenge des reinen Eiweißes aus Lösungen verschiedener Azidität gebundene Säuremenge. Die angewendeten Aziditäten schwankten zwischen neutraler Reaktion und 0,022 normal (was also einer Wasserstoffionenkonzentration $1 . 10^{-7}$ bis $225\,000 . 10^{-7}$ entspricht). Unsere Versuche bestätigen im allgemeinen die Untersuchungen von Bugárzsky und Liebermann, sowie andere vorangegangene Arbeiten über die Salzbildung der Eiweißkörper von Spiro und Pemsel (1898), Osborne (1899) und Erb (1901) und zeigen, daß, wenn Säure in nicht allzugroßen Mengen zu einer Lösung von kristallinischem Eieralbumin hinzugefügt wird, der größere Teil derselben sofort gebunden wird, ein kleiner Teil jedoch zufolge der hydrolytischen Dissoziation des Salzes frei bleibt. Wir konnten auch die vollständige Reversibilität des Vorganges (1911, 10) beim Eieralbumin feststellen und hiermit die Ergebnisse von Moore und Bigland am Serum bestätigen.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß beim Erhitzen einer Eiweißlösung, die vorher gegen Lackmuspapier neutral oder schwach sauer reagiert, dieselbe fortschreitend immer weniger sauer und sogar alkalisch reagiert, sowie Koagulation erfolgt. Halliburton (1884, 155) schenkte dieser Erscheinung gebührende Beachtung, als er mittels der Methode der fraktionierten Koagulation eine Trennung der Eiweißkörper des Serums versuchte. G. Corin und E. Bérard (1888) bemerkten gleichfalls diese Erscheinung und suchten sie bei ihren Bemühungen, das Protein des Eiereiweißes zu differenzieren, zu

kompensieren[1]). J. B. Haycraft und T. R. Duggan (1890) sprachen die Meinung aus, daß dieses Phänomen bei dem kontinuierlichen Anstieg der Koagulationstemperatur während der Koagulation eine Rolle spielen könnte.

Die Menge der bei der Koagulation von Albuminlösungen gebundenen Säure wurde in folgender Weise bestimmt: Es wurden Reihen von Albuminlösungen hergestellt, die alle annähernd 1 Proz. kristallinisches Eieralbumin enthielten, aber verschiedene Aziditäten besaßen. Die H^+-Ionenkonzentration[2]) dieser Lösungen wurden sowohl vor als nach dem 5 Minuten langen Erhitzen auf 90° C bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle III wiedergegeben und zeigen, daß für geringe Säurekonzentrationen unter $\frac{1}{10000}$ normal die von der Lösung entzogene Säuremenge annähernd proportional der anfänglichen freien Säurekonzentration ist. Ueber diese Konzentration hinaus wird verhältnismäßig weniger Säure gebunden.

---

[1]) Sie versuchten die Reaktion des Filtrats nach jeder der aufeinanderfolgenden Koagulationen auf denselben Punkt zurückzuführen, indem sie zunächst NaOH hinzufügten, bis eine leichte Färbung mit Phenolphthalein auftrat, worauf zur Volumseinheit eine konstante Säuremenge zugesetzt wurde. Dieses Vorgehen würde erfolgreich sein, wenn nicht in jedem der aufeinanderfolgenden Filtrate der Eiweißgehalt variieren würde. G. Corin und E. Bérard beachteten nicht die Salzbildung des Eiweißes und vergegenwärtigten sich nicht, daß Lösungen, welche in sukzessiven Fraktionen zur Koagulation gebracht werden, fortschreitend immer saurer werden. Dies erklärt zweifellos den Unterschied in den Ergebnissen dieser Autoren und anderer Beobachter.

[2]) Die Bestimmung der H^+-Ionenkonzentration geschah mittels der Gaskettenmethode unter Verwendung einer Konzentrationskette und Wasserstoffelektroden. Bei unseren früheren Versuchen gebrauchten wir die von N. T. M. Wilsmore beschriebene Anordnung (1900). Anfangs verwendeten wir den bequemen Kunstgriff, die beiden Wasserstoffelektroden mit gesättigter Ammonnitratlösung unter Zuhilfenahme von mit Filterpapier angestopften Röhren zu verbinden. Herr W. B. Hardy machte uns darauf aufmerksam, daß diese Methode bei Anwesenheit geladener kolloider Teilchen nicht ganz einwandsfrei ist; eine darauf gerichtete Untersuchung ergab, daß bei Eiweißlösungen hierbei ein kleiner Fehler hervorgerufen wird. Zu unserer Befriedigung jedoch ist die Größe dieses Fehlers zu gering, um unsere veröffentlichten Resultate zu beeinflussen. Bei späteren Versuchen verwendeten wir die Methode von L. Michaelis und P. Rona (1909), die speziell für geringe Mengen des Materials angepaßt ist. Die beiden Elemente wurden mittels konzentrierter KCl-Lösung verbunden und das Diffusionspotential nach der Bjerrum'schen Extrapolationsmethode eliminiert. [Det kgl. Danske Videnskabernes Selsk. Skr. (7) Naturw. sg. mathem. 4, 13 (1906). Siehe Sörensen 1909, 151.]



Die Beziehung wurde nicht weiter untersucht; sie ist aber nicht unähnlich den Verhältnissen bei Adsorptionsvorgängen. Wir fanden auch, daß das durch Erhitzen aus nahezu neutraler Lösung ausgefällte und gewaschene Eieralbumin, wenn es zu einer $\frac{1}{3000}$ n HCl-Lösung hinzugefügt wird, aus derselben Säure entnimmt.

Tabelle III

Die Größe der Säurebindung von einprozentiger Albuminlösungen von verschiedener Azidität bei der Koagulation.

Eiweiß-konzentration Proz.	H^+-Ionenkonzentration der Albuminlösung Vor dem Erhitzen	Nach dem Erhitzen	Gebundene Säuremenge, Aequivalenten berechnet auf 1 g Eiweiß
0,99	$6,07 \times 10^{-7}$ n	$1,04 \times 10^{-7}$ n[1]	$0,51 \times 10^{-7}$ n
0,99	$63,40 \times 10^{-7}$ n	$4,24 \times 10^{-7}$ n	$5,98 \times 10^{-7}$ n
0,91	1470×10^{-7} n	279×10^{-7} n	131×10^{-7} n
0,87	12600×10^{-7} n	8590×10^{-7} n	459×10^{-7} n

Einfluß der Natur der anwesenden Säure.

S. P. L. Sörensen und E. Jürgensen haben ähnliche Messungen wie die obigen gemacht und gezeigt, daß, wenn man von Säuremengen ausgeht, welche dieselbe H^+-Ionenkonzentration aufweisen, die Abnahme der H^+-Ionenkonzentration bei schwachen Säuren geringer ist als bei starken. Die geringere Abnahme bei schwachen Säuren wäre nichts Unerwartetes, da der unionisierte Teil derselben als Reservoir dient. In dem einzigen darauf bezüglichen Versuche, der mit einer undialysierten Eiweißlösung ausgeführt zu sein scheint, fanden sie, daß die pro Gramm Eiweiß neutralisierte Gesamtsäure bei Salz-, Milch- und Essigsäure annähernd gleich war, wenn von solchen Konzentrationen ausgegangen wurde, welche dieselben H^+-Ionenkonzentration aufwiesen (l. c. Tab. XII, 427). Wir haben bei reinem Säurealbumin dieses Ergebnis nicht bestätigen können obgleich wie Tabelle III zeigt, die Säuremenge, welche pro Gramm koagulierten Eiweißes verschwindet, in erster Linie eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration ist.

Ein Vergleich der Versuche 1 und 2 mit 3 und 4 in Tab. IV zeigt, daß die gebundene Menge von der Wasserstoffionenkonzen-

[1]) Die Neutralität entspricht einer H^+-Ionenkonzentration von $0,8 \times 10^{-7}$ n.

Tabelle IV

Verschwinden von hinzugefügter Säure und Aenderung der H^+-Ionenkonzentration bei der Koagulation einer 1,25 prozentigen Lösung von Eieralbumin, welche 0,37 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ enthält und vorher mit Essigsäure bzw. Salzsäure angesäuert wurde.

Versuch	Hinzugefügte Säure	Menge der zu 100 ccm zugesetzten Säure, ausgedrückt in ccm n/10	Die in 100 ccm des Koagulationsfiltrates übrigbleibende Säure, ausgedrückt in ccm n/10 NaOH, die zur Neutralisation gegen Phenolphthalein erforderlich sind.	Gebundene Gesamtsäure, ausgedrückt in den von 1 g Protein gebundenen Säureäquivalenten $\times 10^5$	H^+-Ionenkonzentration, ausgedrückt in Normalitäten: In der ursprünglichen Lösung nach Säurezusatz in der Kälte	H^+-Ionenkonzentration, ausgedrückt in Normalitäten: Im Filtrat nach der Koagulation durch Erhitzen	Zugesetzte Säure, die bei der Koagulation gebunden wird, ausgedrückt in den pro Gramm Eiweiß gebundenen Aequivalenten $\times 10^8$ [1]
1	HCl	3	0,2	0,22	$10^{-4,19}$ n (650×10^{-7} n)	$10^{-4,71}$ n (195×10^{-7} n)	0,0036
2	„	13,65	2,78	0,87	$10^{-2,61}$ n ($24\,600 \times 10^{-7}$ n)	$10^{-2,72}$ n ($19\,500 \times 10^{-7}$ n)	0,041
3	$C_2H_4O_2$	13,65	9,12	0,36	$10^{-4,05}$ n (892×10^{-7} n)	$10^{-4,23}$ n (590×10^{-7} n)	—
4	„	997,1	990,6	0,52	$10^{-2,63}$ n ($23\,400 \times 10^{-7}$ n)	$10^{-2,65}$ n ($22\,500 \times 10^{-7}$ n)	—

[1]) Diese Mengen wurden aus den H^+-Ionenkonzentrationsbestimmungen berechnet, die bei HCl proportional der Säurekonzentration sind.

tration abhängt, unabhängig davon, ob die spezielle Säure stark oder schwach ist. Bei einer H^+-Ionenkonzentration von ungefähr $10^{-4,1}$ normal wurde von Essigsäure mehr als von Salzsäure gebunden, während bei einer Konzentration von zirka $10^{-2,6}$ das Umgekehrte der Fall war; jedoch muß bemerkt werden, daß, während die Säurebindung bei der Salzsäure eine beträchtliche Aziditätsabnahme bewirkt, diese Wirkung bei der Essigsäure bedeutend geringer ist.

Ueber das Fortschreiten der während der Hitzekoagulation stattfindenden Reaktionsänderung.

Die Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Koagulation wurde mit Hilfe von in aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten während dieses Vorganges ausgeführten Messungen bestimmt und zugleich auch die entsprechende jeweilige Konzentration des unveränderten Albumins ermittelt.

Die Einzelheiten zweier solcher Versuche (I und II) finden sich in den Tabellen V und VI wiedergegeben; der Versuch I wurde bei 68,7° C bei einer anfänglichen Azidität von 135×10^{-7} normal, der Versuch II bei 71° C, sowie bei Anwesenheit von 1 n Natriumchlorid und einer anfänglichen Azidität von 45×10^{-7} normal ausgeführt. Beide Lösungen enthielten 0,26 Proz. $(NH_4)_2SO_4$.

Tabelle V

Versuch I. Die fortschreitende Aenderung der Azidität während der „Hitzekoagulation“ einer einprozentigen Lösung von kristallinischem Eieralbumin bei 68,7° C.

Zeit in Minuten	Menge des analysierten Filtrats in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Restliches Albumin in mg pro ccm	Wasserstoffionenkonzentration, ausgedrückt in Normalitäten $\times 10^7$
0	Kontrolle	—	9,750	135
10	20	0,1560	7,800	79,3
14	28	0,1744	6,228	57,4
20	41,9	0,2046	4,887	42,4
37	44,4	0,1360	3,066	19,6

Bei beiden Versuchen wurde zugleich mit der progressiven Abscheidung von Eiweiß eine fortschreitende Abnahme der freien Säure konstatiert. Die Koagulation einer Gewichtseinheit des Eiweißes bewirkt keineswegs während des ganzen Versuches genau dieselbe Abnahme der freien Säure, sondern die gebundenen Mengen werden mit

dem Fortschreiten der Koagulation geringer. Dies kann auch schon aus den in Tabelle III niedergelegten Zahlen ersehen werden, in welcher die bei der Koagulation von ein Gramm Eiweiß gebundene Säuremenge von $0,5 \times 10^{-7}$ bis 459×10^{-7} variierte, wenn die anfängliche freie Säuremenge der Lösung von 6×10^{-7} auf 12600×10^{-7} verändert wurde.

Tabelle VI

Versuch II. Die fortschreitende Aenderung der Azidität während der „Hitzekoagulation" einer einprozentigen Lösung von kristallinischem Eieralbumin bei 71° C in Gegenwart einer NaCl-Normallösung.

Zeit in Minuten	Menge des analysierten Filtrats in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Restliches Albumin in mg pro ccm	Wasserstoffionen-konzentration, ausgedrückt in Normalitäten $\times 10^7$
0	Kontrolle	—	9,750	45,0
10	19	0,1785	9,395	33,5
30	21,1	0,1511	7,161	18,2
100	36,3	0,1493	4,113	9,53
310	38	0,0716	1,884	2,07

In alkalischen Lösungen des Eieralbumins findet bei der Denaturierung eine analoge Reihe von Aenderungen statt, indem die Lösungen mit dem Fortschreiten des Vorganges immer weniger alkalisch werden. Spezielle Versuche wurden nicht angestellt, aber die Angaben hierüber finden sich weiter unten in Tabelle IX, welche die Wirkung von Alkali auf die Reaktionsgeschwindigkeit veranschaulicht.

Erklärung der Säure- und Alkalibindung bei der Koagulation.

Der amphotere Charakter der Eiweißkörper wurde von E. Fischer auf ihre Polypeptidkonstitution zurückgeführt. Als komplexe Aminosäuren vermögen sie mit Säuren und Alkalien Salze zu bilden; die Säure tritt hierbei an die NH_2-Gruppe ein, wobei eine Umänderung des dreiwertigen Stickstoffes in einen fünfwertigen stattfindet; die Base hingegen ersetzt den Wasserstoff in der Karboxylgruppe. Die mit Säuren gebildeten Salze werden von Wasser hydrolysiert, so daß sie nur in Gegenwart eines kleinen Säureüberschusses beständig sind. Eine weitere Quelle der Azidität bildet die Dissoziation des Wasserstoffes der Karboxylgruppen.

Wird das Eiweißsalz einer Säure, z. B. der Salzsäure, in Wasser gelöst, so spaltet sich zufolge von Hydrolyse eine gewisse Säure-

menge ab, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Wird eine derartige Lösung dialysiert, so geht die freie Säure durch die Membran und eine weitere Hydrolyse findet statt. Mit der Zeit wird die ganze HCl entfernt und man erhält eine salzsäurefreie Lösung, die eine schwache Azidität von ungefähr 10^{-5}n besitzt, welche anscheinend die elektrolytische Dissoziation des Eiweißes angibt.

Wenn nun eine derartige Lösung genügend stark erhitzt wird, um eine Ausfällung des Eieralbumins zu bewirken, so verkleinert sich, wie wir oben gezeigt haben, in dem Maße, als das Eiweiß sich abscheidet, die Azidität.

Das Verschwinden dieser geringen Azidität könnte ganz gut aus der Annahme der elektrolytischen Dissoziation des Proteins erklärt werden, denn in diesem Falle müßte die Entfernung des Eiweißes auch eine Entfernung des Wasserstoffions bewirken. Diese Ansicht ist von J. P. L. Sörensen und E. Jürgensen zur Erklärung folgender Beobachtung herangezogen worden, daß, wenn zu der ursprünglich alkalischen Eiklarlösung so lange Salzsäure hinzugefügt wird, bis die Azidität gleich einer H^+-Ionenkonzentration von 10^{-5}n wird, und hierauf nun Koagulation hervorgerufen wird, eine Abnahme der Azidität erfolgt; jedoch findet sich im Filtrat die gesamte Chlormenge. Sie schlossen daraus, daß die bis zur Erreichung des isoelektrischen Punktes hinzugesetzte Salzsäure vollständig zur Neutralisation einiger in der ursprünglich alkalischen Eiklarlösung enthaltenen Basen verwendet wurde und nun nichts mehr zur Verfügung stand, um mit den Aminogruppen des Albumins ein Chlorid zu bilden. Wenn ihre Ansicht richtig wäre, müßte bei Hitzekoagulation bloß das Wasserstoffsalz des Eiweißes entstehen, während das Chlor mit irgendeiner ursprünglich an das Eiweiß gebundenen Base verbunden sein muß. In einer derartigen Lösung müßte die gesamte Azidität, wie diese Forscher hervorheben, auf die elektrolytische Dissoziation des als schwache Säure sich verhaltenden Eiweißes zurückzuführen sein.

Wir versuchten diese Experimente von Sörensen und Jürgensen zu wiederholen und sie auszudehnen, indem wir in die Untersuchung auch stärker saure Lösungen einschlossen, bei welchen es unzweifelhaft zu einer Salzbildung zwischen Eiweiß und Säure kommt. Dies schien uns von Wichtigkeit, da aus ihren Ergebnissen geschlossen werden könnte, daß bei der Koagulation von Lösungen, welche Salze von Eiweiß mit Säuren enthalten, die letzteren die Lösung nicht mit dem ausgefällten Eiweiß verlassen. Wir fanden jedoch, daß eine Lösung von gereinigten Kristallen des Eieralbumins, welches

bis zur vollständigen Entfernung des $(NH_4)_2SO_4$ dialysiert worden war, bei Gegenwart von HCl beim Erhitzen keinen Niederschlag gibt. Eine Fällung erfolgt jedoch bei Zusatz von Neutralsalz; die zur Bewirkung der Agglutination nötige Chloridmenge erhöht die Gesamtmenge der im Filtrat zu bestimmenden Chloride so bedeutend, daß die Bestimmung irgendeines Chlorverlustes infolge Salzsäurebindung unsicher wird. Ein sehr geringer Zusatz von Natrium-, Kalium- oder Ammonsulfat ist doch imstande, eine vollständige Trennung des erhitzten Eiweißes in präzipitierter Form zu bewirken. Bei Gegenwart von 0,014 n HCl und 0,36 Proz. Na_2SO_4 fanden wir, daß, obgleich Säure bei der Koagulation verschwand, doch das ganze oder nahezu das ganze Chlor im Filtrat zurückblieb. Wir überzeugten uns jedoch durch weitere Versuche, daß sich eine entsprechende Menge von SO_4 mit dem Koagulum verbunden hatte. Wir säuerten daher die Lösung der Eieralbuminkristalle mit H_2SO_4 an und fügten, um die Abscheidung des Koagulums zu erleichtern, eine kleine Menge von Na_2SO_4 hinzu. Es ist hierbei nur eine kleine Salzmenge erforderlich, da die SO_4-Ionen die Agglutination des denaturierten Eieralbumins viel kräftiger als die Chlorionen unterstützen. In dem folgenden Versuche, dessen genaue Daten in Tabelle VII enthalten sind, wurden 500 ccm einer einprozentigen Eieralbuminlösung hergestellt, welche eine Säuremenge enthielt, die bei Abwesenheit des Eiweißes 0,05 n H_2SO_4 ergeben haben würde. Außerdem enthielt sie 0,1 Proz. Na_2SO_4. Das Ganze wurde in einen Jenaer Kolben gegeben und unter Verwendung eines Rückflußkühlers in einem kochenden Wasserbade 30 Minuten lang erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde gekühlt und unter Vermeidung einer Verdampfung filtriert. Aus dem Filtrate wurden nun Proben entnommen, um die Gesamtsäure durch Titration mit $\frac{1}{50}$ n NaOH mit Phenolphthalein als Indikator, sowie um auf gewichtsanalytischem Wege die gesamten Sulfate zu bestimmen.

Aus Tabelle VII kann ersehen werden, daß 1 g Eieralbumin bei Koagulation einer einprozentigen Lösung 0,00104 Aequivalente der Säure und ungefähr 10 Proz. weniger von SO_4 gebunden hatte. Daraus geht hervor, daß bei der Koagulation von stärker sauren Lösungen des Eieralbumins der größere Teil der Säure die Lösung mit dem Eiweiß verläßt; mit anderen Worten: das Eiweißsalz wird als solches ausgefällt.



Tabelle VII

Demonstration, daß das durch Zusatz von H_2SO_4 zu einer Lösung reinen kristallinischen Eieralbumins gebildete Eiweißsäuresalz als solches bei Koagulation mit heißem Wasser ausfällt.

		Material einproz. Lösung von Eieralbumin
Säuremenge, ausgedrückt in $\frac{n}{10}$ H_2SO_4, die zu 100 ccm der Lösung zugesetzt wurden	ccm	20
Na_2SO_4-Menge, ausgedrückt in $\frac{n}{10}$ Na_2SO_4, die zu 100 ccm Lösung zugesetzt wurde	ccm	14,26
Gesamtmenge des SO_4, ausgedrückt in $\frac{n}{10}$ SO_4, die zu 100 ccm der Lösung zugesetzt wurden	ccm	34,26
Säuremenge, die in 100 ccm des Filtrates nach der Koagulation zurückblieb, ausgedrückt in ccm $\frac{n}{10}$ NaOH, die zur Neutralisation erforderlich waren	ccm	9,64
Gesamtmenge des SO_4, ausgedrückt in ccm $\frac{n}{10}$ SO_4, die sich in 100 ccm des Filtrates vorfinden	ccm	25,36
Säureäquivalente, gebunden pro 1 g Eiweiß	$\times 10^3$	1,04
Aequivalente von SO_4, gebunden pro 1 g Eiweiß	$\times 10^3$	0,89

Die mangelnde Uebereinstimmung zwischen dem Verschwinden der Säure und des Sulfates weist darauf hin, daß noch irgendeine andere Base als das Eiweiß mit einem Teil der Säure in Verbindung getreten ist. Die Möglichkeit von Spuren von Ammoniak oder der Abspaltung von Diaminosäuren während der Koagulation wurde in Erwägung gezogen, mußte aber ausgeschlossen werden, da sich das Filtrat als stickstofffrei erwies. Die einzigen anderen Quellen, aus denen eine Base entstammen könnte, sind die Aschenbestandteile des Eiweißes und das Alkali der Glaswände, in dem erhitzt wurde. Der Aschengehalt unserer Lösung betrug bloß 0,0016 g pro Gramm Eieralbumin; dies wäre aber, selbst wenn die Asche in ihrer Gänze aus MgO oder CaO bestehen würde, etwas zu wenig für die Verbindung mit dem im Filtrate vorhandenen kleinen Ueberschuß von SO_4. Anderseits ist es unwahrscheinlich, daß eine derartige Menge sich aus dem Glas eines Jenaer Kolbens bei 30 Minuten langem Erhitzen auf 100° herauslösen sollte.

Wir beabsichtigen noch uns zu vergewissern, ob der kleine Aschengehalt, den unser Eieralbumin enthielt, durch Kochen bei dieser Säurekonzentration tatsächlich entfernt wurde.

Eine andere Erklärung der Aziditätsverminderung bei der Koagulation ist die, daß durch das Erhitzen CO_2 ausgetrieben wird. Diese Ansicht, die von L. Michaelis und P. Rona (1909, II) ausgesprochen wurde, ist aber gänzlich außerstande, das Verschwinden von so großen Säuremengen zu erklären, wie dies bei den viel sauren Lösungen, welche wir verwendeten, der Fall ist; sie vermag auch nicht die progressive Natur dieses Verschwindens zu erklären und schließlich sei darauf hingewiesen, daß wir nicht mit verdünntem Serum oder Eiklar, sondern kristallisiertem Eieralbumin arbeiteten. Ueberdies wurde bei der H^+-Ionenkonzentrationsmessung so lange Wasserstoff durch das Element geleitet, bis sich eine konstante Ablesung ergab, wobei die Kohlensäure sicherlich verdrängt worden wäre. Es ist nicht möglich mit Serumproteinen in solch saurer Lösung zu arbeiten, wie wir es beim Eiweißalbumin getan hatten, da hierbei keine Agglutination mehr stattfindet; jedoch ist kaum daran zu zweifeln, daß unsere Ergebnisse auch auf Serumeiweißkörper Anwendung finden können.

Sörensen und Jürgensen (l. c. S. 424) sind ebenfalls dieser Theorie von Michaelis und Rona entgegengetreten, indem sie zeigten, daß eine Verminderung der H^+-Ionenkonzentration auch in Eiklarlösungen und Blutserum stattfindet, bei welchem alle Kohlensäure durch kontinuierliches Durchleiten eines Wasserstoffstromes durch die stark sauren Lösungen ausgetrieben wurde. Sie zeigten auch weiter, daß während der Koagulation keine separate Kohlensäurebildung stattfindet.

b) Wirkung von Säure und Alkali auf die Denaturierungsgeschwindigkeit des Eieralbumins.

Es ist schon seit langem bekannt, daß der Zusatz von Säure oder Alkali die Geschwindigkeit beeinflußt, mit welcher das Eiweiß aus seiner Lösung durch heißes Wasses ausgefällt wird. Halliburton (1884) fand, daß bei Lösungen, die gegenüber Lackmus alkalisch reagierten, die Temperatur, bei der eine Fällung erfolgte, wenn überhaupt, so doch nur sehr wenig von dem Grad der Basizität beeinflußt wurde. Auf der anderen Seite erniedrigte Anwesenheit von Säure die Koagulationstemperatur; wurde zu einer Albuminlösung Säure hinzugesetzt, so zeigte sich schon bei Zusatz geringer Mengen ein kleiner Abfall der Koagulationstemperatur, der bei weiteren Zusätzen immer ausgeprägter wurde. Dieser Befund Halliburton's, daß die allgemeine Wirkung der Säure in einer Beschleunigung des Koagulationsprozesses besteht, wurde von Haycraft und Duggan (1890) bestätigt.

Eine gewisse Verwirrung, welche bezüglich dieses Gegenstandes herrscht, ist dem Umstande zuzuschreiben, daß das Kriterium der

Tabelle VIII

Denaturierung einer kristallinischen (0,99 prozentigen) Eieralbuminlösung mit einer bestimmten ursprünglichen Azidität und nach Zusatz wechselnder Mengen von Ammoniak bei 69° C.

Versuch	Anzahl von ccm $n/10 NH_4OH$, welche pro 1 g Eiweiß zugesetzt wurden	Zeit in Min.	Menge des untersuchten Filtrats in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Gelöst bleibendes Albumin, mg pro ccm	Zeit erforderlich, um die Albuminkonz. von 6 mg pro ccm auf 3 mg pro ccm herabzusetzen	Mittlere Geschwindigkeit während dieser Periode: mg, die pro ccm in 1 Minute koagulieren	Wasserstoffionenkonzentration, ausgedrückt in Normalitäten
1	0	0	Kontrolle	—	9,901			
		8	22	0,1262	5,737			
		10	23	0,1022	4,444	7,1	0,4225	$10^{-4,6}$ $(= 251 \times 10^{-7})$
		11	24,5	0,0989	4,037			
		12,5	22,5	0,0800	3,555			
		15	34,5	0,0999	2,896			
2	1,60	10	16	0,1260	7,876			
		15	16,5	0,1105	6,697			
		22	22,5	0,1257	5,587	57,5	0,0522	$10^{-5,3}$ $(= 50,1 \times 10^{-7})$
		30	23	0,1111	4,831			
		50	32	0,1172	3,663			
		80	18	0,0506	2,811			
3	2,40	10	17	0,1461	8,594			
		20	16	0,1168	7,301			
		40	20	0,1180	5,900	150	0,0200	$10^{-5,75}$ $(17,8 \times 10^{-7})$
		81	18	0,0795	4,416			
		150	22,5	0,0806	3,582			
		337	28,5	0,0716	2,512			
4	3,20	10	17	0,1458	8,576			
		20	15,5	0,1246	8,040			
		40	8,5	0,0636	7,482	240	0,0125	$10^{-6,45}$ $(3,55 \times 10^{-7})$
		86	30	0,1809	6,030			
		165	21	0,1025	4,881			
5	3,53	10	12,7	0,1201	9,458			
		30	15,5	0,1279	8,251			
		60	16	0,1144	7,151			
		120	18,5	0,1058	5,719	300	0,0100	$10^{-6,8}$ $(1,6 \times 10^{-7})$
		241	18,7	0,0802	4,288			
		420	14,8	0,0428	2,892			
		600	36	0,0709	1,969			
6	4,01	10	13	0,1230	9,461			
		40	12,5	0,1000	8,001			
		90	16	0,1073	6,707			
		215	17,5	0,0836	4,777	370	0,0081	$10^{-7,39}$ $(0,41 \times 10^{-7})$
		300	20	0,0810	4,050			
		645	24	0,0589	2,454			
7	4,81	10	15	0,1462	9,747			
		85	15	0,1104	7,360			
		180	14,5	0,0838	5,779	480	0,00625	$10^{-7,6}$ $(0,25 \times 10^{-7})$
		360	14,3	0,0598	4,184			
		741	21	0,0585	2,786			
		1443	30	0,0604	2,013			

Neutralität früher von der Verwendung von Indikatoren abhängig war, das ist also von Substanzen, die in vielen Fällen stärkere Säuren oder Basen sind, als die Eiweißkörper selbst.

In den folgenden Versuchen, in denen wir den Einfluß von Säure und Alkali auf die Denaturierungsgeschwindigkeit des Eieralbumins[1]) untersuchten, haben wir deswegen soweit als möglich unsere Versuche durch direkte Bestimmungen der Wasserstoffionen-Konzentration kontrolliert.

Einfluß der Säure. In Tabelle VIII sind die Ergebnisse von sechs Versuchen zusammengestellt, die mit derselben Probe von reinem Eieralbumin bei einer konstanten Temperatur von 69° C ausgeführt wurden; der Unterschied in denselben bestand nur in der Reaktion der verwendeten Albuminlösungen. Es wurde eine deutliche saure Albuminlösung hergestellt und ihre Reaktion durch Zusatz genügender Mengen von Alkali in die Nähe des Neutralpunktes gebracht.

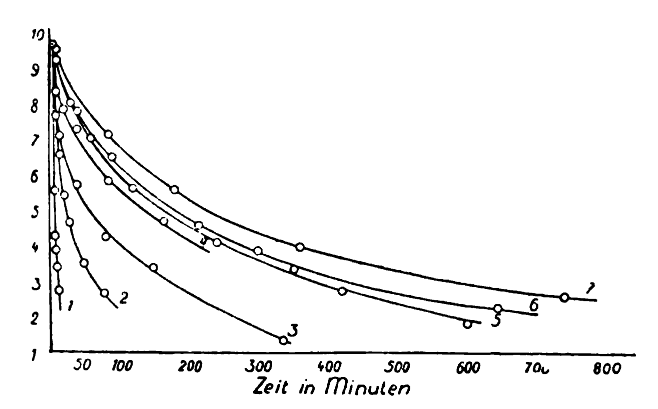


Fig. 4

Einfluß von Säure auf die Denaturierungsgeschwindigkeit bei 69° C von 1 Proz. Eieralbuminlösungen, welchen wechselnde Mengen von Alkali zugesetzt wurden. Ordinate = Albuminkonzentration in mg pro ccm. Abszisse = Zeit in Minuten.

1. Ausgangslösung, Reaktion sauer, d. h. H^+-Ionenkonzentration größer als die des destillierten Wassers.
2. Zusatz von 1,6 ccm $\frac{n}{10}$ NH_4OH pro g Eiweiß, Reaktion sauer, d. h.
3. Zusatz von 2,4 ccm
4. Zusatz von 3,2 „
5. Zusatz von 3,53 „ } $\frac{n}{10}$ NH_4OH pro g Eiweiß, Reaktion sauer, d. h. } H^+-Ionenkonzentration, größer als die des destillierten Wassers.
6. Zusatz von 4,01 ccm
7. Zusatz von 4,81 „ } $\frac{n}{10}$ NH_4OH pro g Eiweiß, Reaktion alkalisch, d. h. H^+-Ionenkonzentration, kleiner als die des destillierten Wassers.

[1]) Hämoglobin konnte wegen seiner außerordentlichen Säureempfindlichkeit nicht für diesen Zweck verwendet werden, deswegen beschränken wir unsere Versuche auf das kristallinische Eieralbumin.

Dies ist jedenfalls nur ein sehr kleines Aziditätsgebiet, jedoch war es das größte, was wir innerhalb der Schranken unserer experimentellen Methodik für irgendeine beliebige Temperatur erzielen konnten. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der höchsten verwendeten Azidität (Versuch 1) war so groß, daß eine Beobachtung derselben gerade eben noch möglich war, während der Versuch mit neutraler Lösung 12 Stunden erforderte.

Diese Ergebnisse sind in Fig. 4 graphisch dargestellt, in welcher die Konzentration des in Lösung gebliebenen Albumins für sieben verschiedene Aziditätsgrade als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Die Punkte liegen auf einfachen Kurven, aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt schneller ab, als es sich aus der Konzentrationsverminderung erklären läßt; die Natur der Kurven ist noch nicht bestimmt worden.

Um daher einen quantitativen Vergleich der Koagulationsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Säuregraden durchführen zu können, wurden die mittleren Geschwindigkeiten aus den Zeiten bestimmt, die notwendig sind, um die Albuminkonzentration von 6 mg pro ccm auf 3 mg pro ccm herabzusetzen. Die entsprechenden Zahlen wurden aus den Kurven in Fig. 4 erhalten und finden sich in der achten Kolonne von Tabelle VIII angegeben.

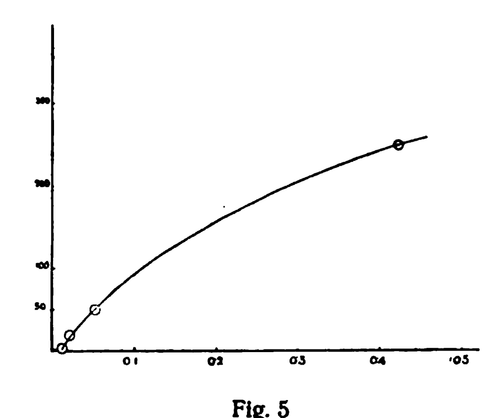


Fig. 5

Die Beziehung zwischen der mittleren Geschwindigkeit der Denaturierung von Eieralbumin (in einprozentiger Lösung) und der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Ordinate = Wasserstoffionenkonzentration, ausgedrückt in Normalitäten.
Abszisse = mittlere Koagulationsgeschwindigkeit in mg pro ccm.

Diese Zahlen zeigen, daß mit der Verminderung der Säure die Koagulationsgeschwindigkeit sinkt, und zwar zuerst sehr schnell, später langsamer; die Wirkung steht zur zugesetzten Alkalimenge in keinem einfachen Verhältnis. Dies läßt sich auch aus Fig. 5 ersehen, in welcher die mittlere Denaturierungsgeschwindigkeit als Abszisse, die Wasserstoffionenkonzentration als Ordinate aufgetragen ist. Es zeigt sich keine bestimmte Beziehung, wohl aber ist zu ersehen, daß Aenderungen der Azidität in dem Bereiche der Wasserstoffionenkonzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-7} normal von mächtigem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind.

Die obigen Ergebnisse erklären die alte Beobachtung, daß Erhöhung der Azidität eine Erniedrigung der Koagulationstemperatur von Eiweißlösungen bewirkt und bestätigen im wesentlichen die bereits besprochenen Befunde Halliburton's (1884) an Serumproteinen. In unseren Versuchen ist die Säurewirkung viel auffallender, was folgendermaßen zu erklären ist. Der Säureeinfluß wurde durch Vergleichung der Koagulationsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur bestimmt, während Halliburton die „Koagulationstemperaturen" verglich, d. h. also jene Temperaturen, bei welchen die Koagulation mit annähernd derselben Geschwindigkeit stattfindet. Bei einem Prozeß mit hohem Temperaturkoeffizienten ist erstere Methode exakter. Eine Säuremenge, welche die Koagulationsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur verdoppeln würde, erniedrigt die scheinbare „Koagulationsgeschwindigkeit" nur um ungefähr 1° C.

Einfluß von Alkali. Das verwendete Material bestand wieder in umkristallisiertem Eieralbumin; das Ammoniumsulfat wurde in diesem Fall durch Dialyse entfernt [1]). Es wurden hiervon verschiedene Lösungen hergestellt, welche alle 1 Proz. Eiweiß und, nach Zusatz einer Standardlösung von Natriumhydroxyd, verschiedene Konzentrationen von freiem Alkali enthielten. Ein Kontrollversuch wurde mit der ursprünglichen normalen Lösung ausgeführt, welche schwach sauer reagierte (entsprechend einer H^+-Ionenkonzentration von ca. 10^{-5} n). Die Versuchsmethodik war ähnlich jener für die sauren Lösungen beschriebenen. In diesem Falle aber waren die in der Lösung herrschenden Bedingungen derartige, daß sie die Agglutination des denaturierten Eiweißes verhinderten. Es war daher nötig, die Reaktion und den Salzgehalt des gekühlten Filtrates derart zu regulieren (siehe unten),

[1]) Die Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$ kompliziert die Reaktionsveränderung bei Alkalizusatz.



daß das veränderte Eiweiß ausfallen konnte. Die gewählte Temperatur betrug 64,5° C; alle Lösungen wurden, bevor sie in den Thermostaten kamen, auf 20° C erwärmt, und acht Minuten wurden bis zur Entnahme der ersten Probe verstreichen gelassen, damit Röhre und Inhalt die geforderte Temperatur annehmen konnten.

Die Proben erschienen in ihrem Aussehen gänzlich unverändert; beim Ansäuern derselben erfolgte hingegen je nach der Länge der Zeit, während welcher die Lösungen erhitzt worden waren, eine mehr oder weniger starke Ausfällung.

Es ist gezeigt worden, daß für eine genügende Ausfällung des erhitzten Eiweißes eine bestimmte, schwach saure Reaktion notwendig ist. Das Aziditätsoptimum für die Agglutination von denaturiertem Eiklar wurde von S. P. L. Sörensen und E. Jürgensen auf 2×10^{-5} normal und das der denaturierten Serumproteine von L. Michaelis und P. Rona auf $0{,}3 \times 10^{-5}$ (also mit dem isoelektrischen Punkte koinzidierend) angegeben. Bei Gegenwart von Elektrolyten können diese Verhältnisse in mannigfacher Weise modifiziert werden. Wir fanden z. B., daß das Gebiet, in welchem denaturiertes Eieralbumin bei 69° und bei Gegenwart einer kleinen $(NH_4)_2SO_4$-Menge sich agglutiniert, zwischen den Wasserstoffionenkonzentrationen $10^{-4,6}$n ($= 2{,}5 \times 10^{-5}$) normal und $10^{-7,4}$n ($= 0{,}004 \times 10^{-5}$) gelegen war.

Um eine Agglutination hervorzurufen, gingen wir in der folgenden Weise vor: Die Proben wurden durch Zusatz von n/10 Essigsäure angesäuert, und zwar wurde ein wenig mehr Säure, als dem ursprünglichen Alkalizusatz entsprach, hinzugefügt; hierauf wurde die Lösung mit einer genügenden Menge von reinem Natriumchlorid gesättigt[1]). Nach 24stündigem Stehen wurde das „Hitze-Koagulum" in einem gemessenen Volumen des Filtrates bestimmt. Bei Berechnung der Konzentration des unveränderten Albumins in der ursprünglichen Probe wurde die Verdünnung des Eiweißgehaltes durch den Essigsäurezusatz und die Sättigung mit Salz berücksichtigt.

Die „Alkalinität" der verschiedenen Lösungen wurde gleichfalls untersucht. Es wurden mit Hilfe der von L. Michaelis und P. Rona (1909, I) empfohlenen Methode direkte Bestimmungen der H^+-Ionenkonzentration ausgeführt und hieraus die Hydroxylionenkonzentration

[1]) Diese Methode wurde als geeignet befunden, eine vollständige Ausfällung des denaturierten Eiweißes auch in jenen Fällen zu gewährleisten, in denen die Reaktion nicht genau bis auf den optimalen Punkt für die Agglutination korrigiert worden war.

berechnet, indem die Dissoziationskonstante des Wassers als $10^{-14,14}$ angenommen wurde (S. P. L. Sörensen 1909, 161).

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle IX wiedergegeben und in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Tabelle IX

Denaturierung von dialysiertem, kristallinischem Eieralbumin (1,03 prozentige Lösung) bei 64,5° C und natürlicher (saurer) Reaktion und nach Zusatz von genügenden Mengen von Na(OH), um eine alkalische Reaktion der Lösung herbeizuführen.

Versuch	n/10 Na OH zugesetzt pro g Eiweiß in ccm	Zeit in Minuten	Konzentration[1]) des gelöst bleibenden Albumins mg pro ccm	H^+-Konzentration, ausgedrückt in Normalitäten	Berechnete OH^--Konzentration in Normalitäten[2])	Zeit erforderlich für die Verminderung der Konzentration des gelösten Albumins von 9 mg pro ccm auf 7,12 mg pro ccm. Min.
1	0	0 = Kontr.	10,30	$10^{-4,91}$ n (124×10^{-7} n)	—	18,5
		8	9,61	—	—	
		37	6,64	—	—	
		83	4,85	—	—	
		154	3,61	$10^{-5,48}$ n (33×10^{-7} n)	—	
2	5,0	0 = Kontr.	10,30	$10^{-10,36}$ n	$10^{-3,78}$ n ($1,67 \times 10^{-4}$ n)	1472
		8	9,73	—	—	
		69	8,63	—	—	
		177	8,15	—	—	
		303	7,89	—	—	
		440	7,75	$10^{-9,43}$ n	$10^{-4,71}$ n ($0,19 \times 10^{-4}$ n)	
		1520	7,12	$10^{-8,90}$ n	$10^{-5,24}$ n ($0,058 \times 10^{-4}$ n)	
3	10,0	0 = Kontr.	10,30	$10^{-11,40}$ n	$10^{-2,75}$ n (18×10^{-4} n)	13,5
		8	8,91	—	—	
		54	5,96	—	—	
		99	5,33	—	—	
		153	4,80	—	—	
		240	4,25	$10^{-11,12}$ n	$10^{-3,02}$ n ($9,6 \times 10^{-4}$ n)	

Im Versuch 2, wo die Reaktion auf der alkalischen Seite des Neutralpunktes lag (die Hydroxylionenkonzentration betrug $10^{-3,8}$ n),

[1]) Mit Rücksicht auf die Verdünnung durch die Sättigung mit NaCl und den Zusatz von n/10 Essigsäure hat bei den Versuchen 2 und 3 eine entsprechende Korrektur stattgefunden.

[2]) Die Dissoziationskonstante des Wassers wurde als $10^{-14,14}$ angenommen.

ging die Denaturierung bei 64,5° C so langsam vor sich, daß nach Verlauf von mehr als 24 Stunden bloß 30 Proz. des Gesamteiweißes verändert worden waren. Bei Zusatz von noch mehr Alkali (Vers. 3, OH^--Konzentration beträgt $10^{-2,7}$ n) nahm die Denaturierungsgeschwindigkeit so zu, daß sie mit jener der ursprünglichen, schwach sauren Lösung (Vers. 1) vergleichbar wurde.

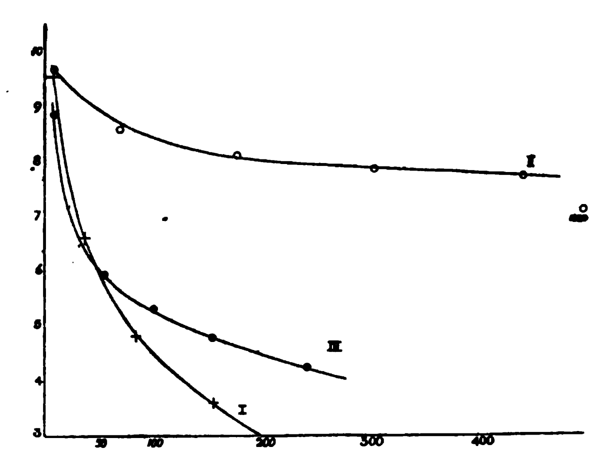


Fig. 6
Einfluß von Alkali auf die Denaturierung von kristallinischem Eieralbumin in einprozentiger Lösung, bei 64,5° C.

I. Bei der ursprünglichen (schwach-sauren) Reaktion.
II. Nach Zusatz von 5,0 ccm } n/10 NaOH pro g Eiweiß.
III. „ „ „ 10,0 „

Ordinate = Konzentration des in Lösung bleibenden Albumins in mg pro ccm.
Abszisse = Zeit in Minuten.

Der Reaktionsverlauf in alkalischen Lösungen befolgt, ebenso wie es bei den sauren Lösungen der Fall war, kein einfaches Gesetz. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt nicht der Konzentration des unveränderten Albumins proportional, sondern weicht im weiteren Verlauf des Versuches immer mehr von dem theoretischen Wert ab; dies beruht auf der fortschreitenden Verminderung der Alkalinität (siehe Vers. 2), welche gleichzeitig in der Lösung stattfindet. Diese Aenderung der OH^--Konzentration ist völlig vergleichbar mit der fortschreitenden Aziditätsverminderung während der Hitzekoagulation saurer Lösungen.

Da ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich war, wurden im Falle der Versuche 1, 2 und 3 (Tab. IX) die Denaturierungsgeschwindigkeiten dadurch verglichen, daß die Zeiten betrachtet wurden, welche in den verschiedenen Fällen nötig sind, um

eine genau gleiche Menge des vorhandenen Eiweißes zu koagulieren. Dies geschah unter Zuhilfenahme der Kurven in Fig. 6; die erhaltenen Zahlen finden sich in der letzten Kolonne der Tabelle IX. Leider war es wegen der geringen Geschwindigkeit in Versuch 2 nur möglich, den Vergleich über einen kleinen Teil der Kurven auszudehnen; die erhaltenen Zahlen sind aber sehr deutlich. Vergrößerung der ursprünglichen Basizität von einer OH^--Konzentration von $10^{-3,8}$ auf eine solche von $10^{-2,7}$ war von einer durchschnittlichen Zunahme der Denaturierungsgeschwindigkeit um mehr als das Hundertfache begleitet.

Die oben beschriebenen Versuche mit sauren Lösungen zeigten, daß bei 69° C die Koagulationsgeschwindigkeit fortschreitend abnahm, wenn die ursprüngliche Azidität (entsprechend einer H^+-Konzentration von $10^{-4,60}$ n) durch Zusatz von Ammoniak herabgesetzt wurde. Diese Versuche wurden bis in die Nähe des Neutralpunktes fortgesetzt (Wasserstoffionenkonzentration gleich 10^{-7} n); aber ehe noch dieser Punkt erreicht wurde, erschienen die Aenderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit weniger ausgeprägt, wie denn auch die absoluten Unterschiede in der Wasserstoffionenkonzentration ganz unbedeutend waren, im Vergleich zu jenen, die zwischen den stärker sauren Lösungen existierten. Es hat daher den Anschein, als ob in der Nähe des Neutralpunktes eine Aenderung in der Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration einen bedeutend geringeren Einfluß auf die Denaturierungsgeschwindigkeit ausübte, als in den entfernter davon liegenden Konzentrationen.

Es gibt noch einige andere Beispiele, welche den Einfluß von Säure und Alkali auf Wirkung des heißen Wassers auf Eiweißkörper zeigen und welche ein Analogon zu dem bilden, was wir beim Eieralbumin gefunden haben. L. W. Famulener und Th. Madsen (1908) zeigten, daß die Zerstörung der Aktivität der Antigene, Vibriolysin, Tetanolysin, Ziegenserumhämolysin durch heißes Wasser als Reaktion „erster Ordnung“ vor sich geht und daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei neutraler Reaktion der Lösung ein Maximum hatte und durch Säure- wie Alkalizusatz in steigendem Maße erhöht wurde.

O. Streng (1909) zeigte, daß die Geschwindigkeit der Zerstörung des „Coliagglutinins“ durch heißes Wasser bei Zusatz von Säure oder Alkali sehr viel gesteigert wird. Er zeigte auch, daß, sogleich in einigen Fällen die Reaktion nach dem „monomolekularen“ Typus verlief, in vielen anderen, wozu auch die Versuche gehören, wo zur Lösung Alkali zugesetzt worden war (96), die Reaktionsgeschwindigkeit während des Prozesses fortschreitend langsamer wurde und geringer war, als

man erwarten müßte, wenn sie proportional der Mengen des unveränderten Agglutinins geblieben wäre. Wir haben gezeigt, daß die Koagulation des kristallisierten Oxyhämoglobins durch heißes Wasser als Reaktion „erster Ordnung“ verläuft und H. Hartridge (1912) hat unsere Ergebnisse am Hämoglobin bestätigt und gezeigt, daß dasselbe auch für alkalisches Methämoglobin gilt; die Reaktionsgeschwindigkeit ist im letzteren Falle bedeutend größer als die des Hämoglobins bei derselben Temperatur. Hariette Chick zeigte (1910)[1], daß die Abtötungsgeschwindigkeit von Bakterien, die im heißen Wasser suspendiert worden waren, und welche den Typus einer „monomolekularen“ Reaktion aufweist, in überraschendem Maße durch den Zusatz kleiner Mengen von Säure oder Alkali zu dem destillierten Wasser, in welchem sie erhitzt wurden, beschleunigt wird.

L. W. Famulener und Th. Madsen betrachteten die oben erwähnte beschleunigende Wirkung als eine Katalysewirkung. Wir ziehen vor, sie einem Unterschied in den Eigenschaften des Eiweißes zuzuschreiben, je nachdem dasselbe allein oder in Verbindung mit Säure und Alkali als Salz vorkommt. Wir sind der Meinung, daß Eiweißsalze bei der gleichen Temperatur schneller denaturiert werden als das amphotere Eiweiß und daß die Denaturierungsgeschwindigkeit von dem Grad der stattgefundenen Salzbildung abhängt.

Es gibt eine Anzahl von Beobachtungen, die dartun, daß Eiweißsalze in stärkerem Maße Wasser anziehen, als elektrisch neutrale Eiweißteilchen. Wo. Pauli und H. Handovsky (1909) und C. Schorr (1911) haben gezeigt, daß Eiweiß nach Säure- oder Alkalizusatz viel schwerer durch Alkohol aus seinen Lösungen gefällt wird. Lösungen von Eiweißsalzen haben auch eine größere Viskosität als nichtionisiertes Eiweiß. Die gleiche Beobachtung machten E. Laqueur und O. Sackur beim Kasein.

Nach E. Hatschek (1910 und 1911) würde dies auf eine Aenderung des Phasenverhältnisses in der kolloiden Lösung deuten, welches durch eine Wasseraufnahme von seiten des Kolloids bedingt sein soll. M. H. Fischer hat eine vermehrte Wasseraufnahme seitens Gelatine, Muskeln und andern Eiweißkörpern nachgewiesen, wenn zu der Lösung, in der sie sich befanden, Säure oder Alkali zugesetzt wurde. Wie weit dies auf der elektrischen Ladung der Eiweißteilchen beruht, ist unter diesen Umständen schwer zu sagen. R. Chiari ist

[1]) Siehe Tab. XXVI, S. 113. Beim Vers. 1 findet sich ein Druckfehler; statt K = 1,65 soll es heißen K = 0,65.



kürzlich durch Versuche mit Gelatine zu dem Schluß gekommen, daß in jenen Flüssigkeiten ein Minimum der Quellung bzw. der Wasseraufnahme stattfindet, deren Reaktion (H^+-Konzentration 2×10^{-5} n) mit dem isoelektrischen Punkte des Eiweißes zusammenfällt.

Die vergrößerte Denaturierungsgeschwindigkeit von Eiweiß bei Gegenwart von Säure und Alkali gehört in eine Kategorie mit diesen Beobachtungen und kann gleichfalls auf die größere Wasseraufnahme der Eiweißsalze bezogen werden. Gleichzeitig ist es aber auch möglich, daß die Wirkung eine indirekte ist, indem die vermehrte Wasseraufnahme dadurch, daß sie die Oberflächenspannung zwischen den Eiweiß-Wasserteilchen herabsetzt, zur Bildung kleinerer Aggregate und demzufolge zu einer Vergrößerung der reagierenden Oberfläche führt.

Der Zusatz von Neutralsalzen zu sauren oder alkalischen Eiweißlösungen bewirkt in allen obigen Beispielen den entsprechenden antagonistischen Effekt. Die Alkoholfällbarkeit wird hergestellt, die innere Reibung erniedrigt (Wo. Pauli und H. Handovsky, C. Schorr l. c.), die Quellung in Wasser wird vermindert (M. H. Fischer, R. Chiari) und die Geschwindigkeit des Denaturierungsprozesses wird in Gegenwart von Neutralsalzen gleichfalls stark herabgesetzt (siehe S. 87).

c) Die Denaturierung, ein Prozeß „erster Ordnung" bei Konstanz der Reaktion.

Es ist selbstverständlich aussichtslos, die Natur der zwischen heißem Wasser und Eieralbumin stattfindenden Reaktion mit Hilfe solcher Versuche, wie wir sie oben mitgeteilt haben, ergründen zu trachten. Sowohl die Eiweißkonzentration wie die Reaktion der Lösung (Azidität bzw. Alkalinität) ändern sich gleichzeitig, weil das Eiweiß bei seiner Abscheidung aus der Lösung Säure bzw. Alkali mit sich reißt, je nachdem die Lösung ursprünglich sauer oder alkalisch reagierte. Die Geschwindigkeit des Vorganges hat sich gegenüber Reaktionsänderungen als so außerordentlich empfindlich erwiesen, daß es für jede derartige Untersuchung ein unbedingtes Erfordernis ist, die Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen während des ganzen Versuches konstant zu erhalten.

In saurer Lösung. Unser erster Versuch, eine solche Konstanz zu erreichen, bestand darin, eine möglichst wenig ionisierte Säure, wie die Buttersäure, zu verwenden, da wir hofften, daß die während der Koagulation gebundene Säuremenge keine Verminderung H^+-Kon-

zentration bewirkt, daß also mit anderen Worten der große nichtionisierte Teil der Säure als Reserve von Wasserstoffionen fungiert. Wir stellten einen dementsprechenden Versuch an, in welchen die Koagulation bei Anwesenheit von 0,1 n Buttersäure erfolgte.

Die Versuchsmethodik in diesen und allen folgenden Versuchen war ganz gleich der oben beschriebenen. Das verwendete Material bestand gleichfalls in einer Lösung von reinem umkristallisierten Eieralbumin. Die einprozentige Albuminlösung enthielt 0,26 Proz. von Ammonsulfat. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle X zusammengestellt.

Tabelle X

Denaturierung einer einprozentigen Lösung von kristallinischem Eieralbumin bei 56,2° C in Gegenwart eines Ueberschusses von Buttersäure; die Wasserstoffionenkonzentration beträgt anfänglich $10^{-3,39}$ n ($= 4070 \times 10^{-7}$ n); nach 20 Minuten $10^{-3,47}$ ($= 3370 \times 10^{-7}$ n).

Zeit in Minuten $= t$	Menge des untersuchten Filtrates in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Restliches Albumin in mg pro ccm $= C$	$\frac{1}{t-t_0}(\log C_0 - \log C)$[1]
0	Kontrolle	—	10,100	—
$8 = t_0$	11,2	0,0623	$5,593 = C_0$	—
10,1	14,6	0,0554	3,795	0,0790
12	18,3	0,0513	2,803	0,0742
15	19,2	0,0363	1,891	0,0669
20	50	0,0634	1,268	0,0535

Der Versuch war nur teilweise erfolgreich, denn die Wasserstoffionenkonzentration wurde im Verlaufe des Prozesses um ca. 15 Proz. vermindert, indem sie von 4070×10^{-7} beim Beginn der Trübung bis nach 20 Minuten, wobei der größte Teil des Eiweißes schon ausgefallen war, auf 3370×10^{-7} gesunken war.

Wir versuchten deswegen, die Konstanz der Azidität mit Hilfe einer sehr schwachen Säure herzustellen, indem wir die Lösung mit dieser Säure sättigten, wobei noch ein Ueberschuß von ungelöster Säure zurückblieb. Zu diesem Zwecke verwendeten wir die Borsäure, welche selbst bei einer Temperatur von 50° C noch keine für unsere Zwecke zu hohe Wasserstoffionenkonzentration aufweist. In einer gesättigten

[1]) Die Werte dieses Ausdrucks sind in diesen und anderen Fällen mittels Brigg'scher anstatt natürlicher Logarithmen ausgerechnet.

Lösung bei 51° C, bei welcher die Versuche ausgeführt wurden, ist die Wasserstoffionenkonzentration noch kleiner als n/1000 ($10^{-3,1} = 8 \times 10^{-4}$ normal).

Es wurde Sorge dafür getragen, die Borsäure durch Umkristallisieren zunächst zu reinigen. Dann wurden diese Kristalle im Ueberschuß zu einer 1,5 prozentigen Albuminlösung hinzugefügt und langsam bis auf 49° erwärmt. Beim Versetzen der Röhre, welche die Lösung enthielt, in das Wasserbad von 51° wurde ein weiterer kleiner Ueberschuß hinzugefügt, so daß die Lösung in dem ungelösten Rest eine Säurereserve besaß, aus welchem sie Säure entnehmen konnte, wenn aus ihr Säure entfernt wurde. Unter diesen Verhältnissen erwiesen sich fünf Minuten genügend, damit Röhre und Inhalt die Temperatur des Bades annahmen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, abgekühlt, filtriert und die Konzentration des gelöst bleibenden Albumins in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Tabelle XI

Denaturierung einer 1,5 prozentigen Lösung von kristallinischem Eieralbumin bei 51,1° C in Gegenwart gesättigter Borsäure; Wasserstoffionenkonzentration während des ganzen Versuches $= 10^{-3,1}$ n (8000×10^{-7} n)[1]).

Zeit in Minuten $= t$	Menge des untersuchten Filtrates in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Gelöst bleibendes Albumin, mg pro ccm $= C$	$\frac{1}{t - t_0} (\log C_0 - \log C)$
$5 = t_0$	12	0,1243	$10,358 = C_0$	—
15	15	0,1306	8,707	0,0075
30	19,5	0,1332	6,831	0,0072
62	28,8	0,1098	3,813	0,0076
101	30	0,0650	2,166	0,0071

Die Resultate sind in Tabelle XI mitgeteilt. In der fünften Kolonne sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten angegeben, die unter der Voraussetzung berechnet wurden, daß die Koagulationsgeschwindigkeit bloß proportional der Eiweißkonzentration ist; der erhaltene sehr konstante Wert bestätigt diese Voraussetzung und zeigt, daß die Richtigkeit derselben nachgewiesen werden kann, wenn man dafür Sorge trägt, eine Aenderung in der Säurekonzentration zu ver-

[1]) Mittels der Sörensen'schen Methode (1909) bestimmt, indem die Färbung, welche Methylorange mit einer konzentrierten Lösung von Borsäure bei 51° C gab, gleich jener einer bestimmten Zitratmischung war.

meiden. Das gleiche findet sich in Fig. 7 dargestellt, wo der Logarithmus der Eiweißkonzentration als Ordinate, die Zeit als Abszisse aufgetragen ist und die erhaltenen Punkte auf eine gerade Linie zu liegen kommen.

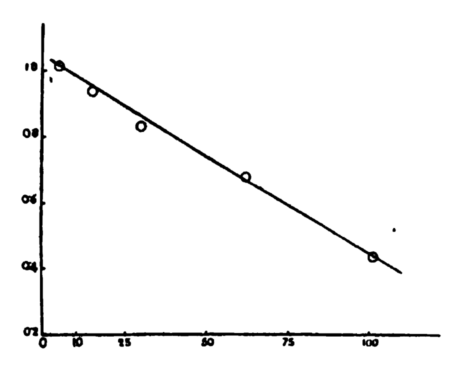


Fig. 7

Denaturierung von Eieralbumin in Gegenwart gesättigter Borsäure bei 51,1° C. Ordinate = $\log_{10}$ (der Konzentration des gelösten Albumins in mg pro ccm). Abszisse = Zeit in Minuten.

Die Werte dieser Geschwindigkeitskonstante in jenen Versuchen, in welchen wir uns nicht bemühten, die Azidität konstant zu erhalten (siehe Tabelle VIII und XIV), sanken im Verlauf des Prozesses um $^1/_2$ bis zu $^1/_7$ ihres ursprünglichen Wertes. In dem Versuche mit einem Ueberschuß nichtionisierter Buttersäure nahm der (in gleicher Weise berechnete) Wert dieser Konstanten um das 0,67fache seiner ursprünglichen Höhe (letzte Kolonne der Tabelle X) ab. Die relative Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration während dieses Versuches war sehr gering, aber sie ging bei einer Azidität vor sich, bei welcher geringe Aenderungen in der Reaktion große Wirkung auf die Koagulationsgeschwindigkeit ausüben.

In alkalischer Lösung. Es wurde auch ein Versuch gemacht, die Reaktion während der Denaturierung in einer alkalischen Lösung konstant zu erhalten, und zwar bei Gegenwart eines Ueberschusses an festem Magnesiumoxyd in einer gesättigten Lösung desselben, welche eine Hydroxylionenkonzentration von ungefähr $10^{-4,0}$ n besitzt. Eine Lösung von reinem Albumin, die ca. 0,5 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ enthielt, wurde mit einem Ueberschuß von Magnesiumoxyd geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Lösung ganz allmählich auf 60° erwärmt, um irgendeine durch veränderte Löslichkeit des Magnesiumoxydes bei höheren Temperaturen

verursachte Gleichgewichtsveränderung zu vermeiden und bei 65° C in einen Thermostaten gebracht, bei welcher Temperatur die Denaturierung mit genügender Schnelligkeit erfolgte. Die anfängliche Eiweißkonzentration betrug ca. 0,9 Proz., und das nach verschiedenen Zeiten noch gelöst bleibende Albumin wurde in der oben für alkalische Lösungen angegebenen Weise bestimmt (siehe S. 77).

Tabelle XII

Denaturierung einer reinen Eieralbuminlösung in Gegenwart eines Ueberschusses von Magnesiumoxyd bei 64,8° C.

Zeit in Minuten $= t$	Gelöst bleibendes Albumin in mg pro ccm $= C$	$Log_{10} C$	$K = \frac{1}{t_n - t_0} (\log C_0 - \log C_n)$	OH^--Ionenkonzentration in Normalitäten
10	—	—	—	$10^{-4,14}$ n ($7,3 \times 10^{-5}$ n)
$41 = t_0$	$8,676 = C_0$	0,938	—	—
102	—	—	—	$10^{-4,16}$ n ($6,8 \times 10^{-5}$ n)
162	8,032	0,905	0,000 28	—
312	7,100	0,851	0,000 32	$10^{-4,32}$ n ($4,8 \times 10^{-5}$ n)
1380	3,880	0,589	0,000 26	—

Selbst bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Magnesiumoxyd konnte die Hydroxylionenkonzentration nicht absolut konstant erhalten werden, sondern verminderte sich während des Versuches auf 70 Proz. ihres ursprünglichen Wertes (siehe Tabelle XII).

Diese Verminderung ist sehr klein im Vergleich zu jener, die bei anderen Versuchen zu beobachten war, in denen keine derartigen Vorsichtsmaßregeln zur Anwendung kamen (Tab. IX). Trägt man aber Sorge dafür, die Hydroxylionenreaktion konstant zu erhalten, so erfolgt die Denaturierung in guter Uebereinstimmung mit dem Gesetze monomolekularer Reaktionen und die Geschwindigkeitskonstante K (Kolonne IV) bleibt in ihrem Werte praktisch konstant.

Es wurde gefunden, daß bei Gegenwart von Magnesiumoxyd das denaturierte Eiweiß in der alkalischen Lösung fast vollständig agglutinierte und bei Ansäuerung nichts weiteres ausfiel. Dies ist dem Einfluß des stark elektropositiven Mg^{++} auf die negativ geladenen Eiweißteilchen zuzuschreiben.

Wir können daher daraus folgern, daß bei Fernhalten jeder Störung, die eine Reaktionsveränderung herbeiführt, die Denaturierung des Eieralbumins, ebenso wie wir für das Hämoglobin gefunden hatten, als Reaktion „erster Ordnung" verläuft, indem die Koagulationsgeschwindigkeit in jedem Augenblick proportional der Eiweißkonzentration ist.

d) Einfluß von Salzen auf die Denaturierungsgeschwindigkeit von Eieralbumin.

Die Wirkung von Salzen auf die Koagulationstemperatur von Eiweißlösungen ist von K. V. Starke (1881), Haycraft und Duggan (1890), T. Osborne und G. F. Campbell (1900), Joh. Starke (1901), Wo. Pauli und H. Handovsky (1908) u. a. untersucht worden. Alle diese Forscher fanden, daß die Temperatur, bei welcher die Koagulation beginnt, mit steigender Salzkonzentration zunimmt; eine höhere „Koagulationstemperatur" bedeutet aber, wie wir oben gezeigt, eine Verminderung der „Koagulationsgeschwindigkeit" bei konstanter Temperatur. Die Versuche von Pauli und Handovsky wurden mit dialysiertem Rinderserum und einer großen Reihe von Neutralsalzen ausgeführt; sie schrieben die hemmende Wirkung derselben auf die Koagulation ihrem Einfluß zu, die Ausfällung des denaturierten Eiweißes zu verhindern. Handovsky (1910) hob die Möglichkeit hervor, daß der Denaturierungsvorgang gleichfalls bei Gegenwart von Elektrolyten irgendwie beeinflußt wird.

In unseren Versuchen untersuchten wir die Denaturierungsgeschwindigkeit mit der früher beschriebenen Methode. Aus einer Stammlösung von kristallisiertem Eieralbumin wurden mittels Verdünnung einprozentige Lösungen von Albumin hergestellt. Die Stammlösung enthielt $(NH_4)_2SO_4$, so daß die einprozentige Eieralbuminlösung außerdem noch 0,26 Proz. dieses Salzes enthielt. Es erwies sich nicht als nötig, diese kleine Menge von $(NH_4)_2SO_4$ durch Dialyse zu entfernen. Die Koagulationsgeschwindigkeit (bei 70,9° C) wurde in der Kontrollösung, sowie in den analogen Lösungen, denen wechselnde Mengen von Natriumchlorid und Ammonsulfat zugesetzt worden waren, bestimmt. Bei stärkeren Salzlösungen war die für die Versuche erforderliche Zeit so groß, daß Vorsichtsmaßregeln getroffen werden mußten, um Fehler infolge Verdampfung der Proteinlösungen zu vermeiden. Dies geschah am besten durch Verschluß der Versuchs-

reihe mit einem Kautschukpfropfen und Einfüllung des Glasrohres, das den Stöpsel durchbohrte und durch welches der Rührer ging, mit einer Mischung von Vaselin und Paraffin. Unter diesen Bedingungen konnte der Wasserverlust vernachlässigt werden.

Die Denaturierungsgeschwindigkeit wurde bis zu einer dreifach normalen Konzentration des Natriumchlorids bzw. Ammonsulfates gemessen. Es war nicht möglich, mit höheren Konzentrationen zu arbeiten, da die Geschwindigkeit zu langsam wurde, um bei 70,9° C bequem den Vorgang untersuchen zu können. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich unten in Tabelle XIII zusammengestellt und in Fig. 8 graphisch veranschaulicht, wobei als Abszisse die Zeit, als Ordinate das gelöst gebliebene Albumin aufgetragen ist.

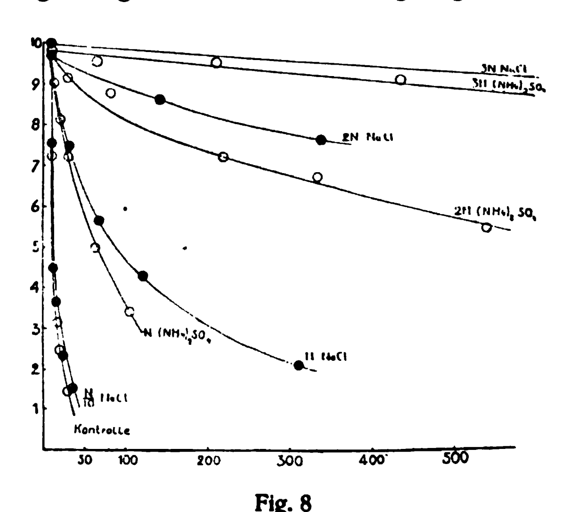


Fig. 8

Wirkung von Salzzusatz ($NaCl$ und $[NH_4]_2SO_4$) in verschiedenen Konzentrationen auf die Denaturierungsgeschwindigkeit einer einprozentigen Albuminlösung bei 70,9° C. —●— Versuche mit NaCl, —o— Versuche mit $(NH_4)_2SO_4$. Ordinate = Konzentration des in Lösung gebliebenen Albumins in mg pro ccm. Abszisse = Zeit in Minuten.

Es geht daraus hervor, daß die Anwesenheit von Salzen die Koagulationsgeschwindigkeit stark vermindert. Aus den einfachen Kurven ersieht man, daß bei einer NaCl-Konzentration von 1 n die Geschwindigkeit nur $^1/_{16}$, bei einer solchen von 2 n nur $^1/_{260}$ der des Kontrollversuches ist. Die Wirkung von $(NH_4)_2SO_4$ war etwas geringer. Diese Salzwirkung ist nicht etwa eine Beeinflussung der zweiten Phase des Koagulationsprozesses, d. h. der Trennung des veränderten Eiweißes in der präzipitierten Form, zuzuschreiben, da in den

entnommenen Proben dies vollendet war, so daß alle schnell und gut filtriert werden konnten, klare Filtrate ergaben, in welchen keine weitere Ausfällung erfolgte.

Die neunte Kolonne von Tabelle XIII gibt die Werte von

$$\frac{1}{t_n - t}\left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_t}\right),$$

wo C_n die Endkonzentration C_t die Konzentration nach Ablauf der Zeit t bedeutet. Obgleich diese Werte eine genügende Konstanz erkennen lassen, betrachten wir aus den oben angeführten Gründen (S. 62) diese Annäherung an eine Reaktion „zweiter Ordnung" (die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Quadrate der Konzentration des in Lösung verbliebenen Eiweißes) als eine bloß äußerliche Koinzidenz. Diese Koinzidenz hat sich jedoch als bequem erwiesen, indem sie gestattet, die Salzwirkung durch den Vergleich der für jeden Versuch charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten auszudrücken.

Wenn man die bei verschiedenen Konzentrationen desselben Salzes erhaltenen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten als Ordinaten und die reziproken Werte der Salzkonzentrationen zwischen den Grenzen 0 und 2 n als Ordinaten aufträgt, so fallen die Punkte nahezu auf eine gerade Linie, wodurch also gezeigt wird, daß, wenn die Salzkonzentration arithmetisch wächst, die Koagulationsgeschwindigkeit geometrisch abnimmt.

Dieses Verhältnis, dessen Bedeutung noch weiter unten erörtert werden soll, bleibt bis zu einer Konzentration von zweifach normal NaCl bzw. $(NH_4)_2SO_4$ bestehen; die Beobachtungen mit dreifach normaler Salzkonzentration zeigen, daß die Wirkung des NaCl bzw. $(NH_4)_2SO_4$ ein wenig schwächer bzw. ein wenig stärker wird[1]).

Diese große Verzögerung der Denaturierungsgeschwindigkeit durch Neutralsalze erlangt eine praktische Bedeutung bei der Eiweißbestimmungsmethode von L. Devoto (1891). Zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad bei 100⁰ führt bei Gegenwart von gesättigtem

[1]) Wo. Pauli und H. Handovsky, welche mit gründlich dialysiertem Rinderserum arbeiteten, fanden, daß die koagulationshemmende Wirkung von $(NH_4)_2SO_4$ (gemessen mittels Bestimmung der „Koagulationstemperatur") bei einer zwischen 2 und 3 normal gelegenen Konzentration eine Umkehr erfuhr. In den obigen Versuchen finden wir, daß die verminderte Koagulationsgeschwindigkeit wieder vergrößert wird. Weitere Versuche mit Ammonsulfat und reiner Eieralbuminlösung zeigten eine zunehmemde Abnahme der Koagulationsgeschwindigkeit bis zu dem Punkte, in welchem die Fällung erfolgte. Wir hatten keine Versuche mit dem Serum gemacht.

Tabelle XIII

Denaturierungsgeschwindigkeit einer einprozentigen Lösung von reinem kristallinischen Eieralbumin mit ursprünglichem Salzgehalt [0,26 Proz. $(NH_4)_2SO_4$] und nach Zusatz von NaCl und $(NH_4)_2SO_4$ in wechselnden Mengen bei 70,9° C.

Versuch	Zugesetztes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Zeit in Minuten = t	Menge des untersuchten Filtrats in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Konzentration des gelöst bleibenden Albumins in mg pro ccm = C	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{t_n - t}\left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C}\right)$ [1]	H^+-Konzentration in Normalitäten
1	Kontrolle	0	10	8,7	0,0455	5,231	0,191	0,024 2	
			12	14	0,0622	4,443	0,225	0,025 0	
			16,17	20	0,0630	3,150	0,318	0,025 8	$10^{-4,88}$ n
			20	20	0,0492	2,460	0,407	0,026 8	(132×10^{-7} n)
			30 = t_n	50	0,0742 = C_n	1,484	0,675	—	
								Mittel 0,025 0	
2	NaCl	0,1 n	10	10	0,0556	5,560	0,180	0,019 1	
			12	15,4	0,0690	4,480	0,223	0,018 9	
			15	35,3	0,1290	3,655	0,273	0,019 2	$10^{-4,88}$ n
			23	26,4	0,0613	2,322	0,431	0,019 1	(132×10^{-7} n)
			25 = t_n	26,9	0,0409 = C_n	1,520	0,658	—	
								Mittel 0,019 1	
3	NaCl	1 n	10	12,5	0,1214	9,711	0,103	0,001 29	
			31	15,5	0,1160	7,485	0,134	0,001 27	
			67	20	0,1130	5,650	0,177	0,001 28	$10^{-5,30}$ n
			121	23,3	0,0964	4,137	0,242	0,001 30	(50×10^{-7} n)
			311 = t_n	32,5	0,0664 = C_n	2,043	0,490	—	
								Mittel 0,001 28	

4	NaCl	2 n	10	11,1	0,1074	9,676	0,103	0,000 094 8	$10^{-5,73}$ n
			142	12	0,1034	8,617	0,116	0,0000923	(19 × 10^{-7} n)
			337 = t_n	15	0,1142 = C_n	7,614	0,134	—	
								Mittel 0,000 093 5	
5	NaCl	3 n	10	Keine Fällung	—	10,000	0,100	0,000 014 3	
			940	15	0,1258	8,388	0,119	0,000 011 5	
			1420	18	0,1495	8,306	0,120	0,000 014 3	
			2393	20	0,1501	7,505	0,133	0,000 015 8	
			3025 = t_n	21	0,1466 = C_n	6,982	0,143	—	
								Mittel 0,000 0140	
6	Am_2SO_4	1,03 n	13	11	0,0992	9,018	0,111	0,001 99	
			20	20	0,1628	8,140	0,123	0 002 01	
			30	19,5	0,1407	7,215	0,139	0,002 07	
			63	22,3	0,1113	4,992	0,200	0,002 24	
			105 = t_n	46	0,1565 = C_n	3,403	0,294	—	
								Mittel 0,002 08	
7	Am_2SO_4	2,03 n	10	8,6	0,0843	9,803	0,100	0,000 154	
			30	15,5	0,1421	9,170	0,109	0,000 143	
			81	10	0,0877	8,770	0,114	0,000 148	
			219	21,5	0,1549	7,205	0,139	0,000 134	
			335	22,4	0,1504	6,716	0,149	0,000 160	
			541 = t_n	26,4	0,1450 = C_n	5,493	0,182	—	
								Mittel 0,000 148	
8	Am_2SO_4	3,03	10	10	0,0966	9,660	0,103	0,000 004 12	
			66	11,3	0,1078	9,540	0,105	0,000 004 12	
			210	16,2	0,1542	9,519	0,105	0,000 004 38	
			435	16,3	0,1485	9,110	0,110	0,000 004 61	
			1055	24,2	0,1892	7,819	0,128	0,000 005 35	
			2495 = t_n	35	0,1694 = C_n	4,841	0,205	—	
								Mittel 0,000 004 52	

[1]) Die Werte der Konstanten sind unter Verwendung der letzten Bestimmung der Albuminkonzentration als Standard, wegen der größeren Genauigkeit, mit welcher diese Proben in den raschen Versuchen behandelt werden können, berechnet worden.

Ammoniak den Prozeß nicht zu Ende. Die Wirksamkeit der Hopkinschen Modifikation (1900) beruht auf dem nachfolgenden Erhitzen in einer verdünnten Salzlösung. Die Schwierigkeit kann auch durch 5 Minuten langes Erhitzen bei 110° im Autoklaven behoben werden.

Die Wirkung des Neutralsalzzusatzes auf die Wasserstoffionenkonzentration von Eiweißlösungen. Es schien uns, daß die Neutralsalzwirkung auf die Koagulationsgeschwindigkeit gänzlich oder teilweise auf Aenderungen in der H^+-Ionenkonzentration der Eiweißlösung beruhen könnte[1]).

Wir bestimmten daher die Wasserstoffionenkonzentration erstens in der Kontrollösung von Eieralbumin und zweitens in gleichen Lösungen, welche wechselnde Mengen von NaCl enthielten (von n/10 bis 2n). Die Ergebnisse finden sich in der letzten Kolonne der Tabelle XIII und

---

[1]) Wir fanden, daß der Zusatz von Salzen zu eiweißhaltigen sauren Lösungen (1911, 23) eine Verminderung der Azidität (Wasserstoffionenkonzentration) und bei alkalischen Lösungen (II, 281, 1912) eine Verminderung der Basizität (Hydroxylionenkonzentration) bewirkt. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch mit den Befunden anderer Forscher. Wo. Pauli und H. Handovsky (1908) fanden mittels Indikatoren, daß Salzzusatz zu einer sauren Lösung von Rinderserum eine vermehrte Azidität bewirkt. Dasselbe fand W. B. Hardy (1905/06) am „Azidalbumin".

Diese Forscher scheinen durch ihre Indikatoren getäuscht worden zu sein. Wo. Pauli's und H. Handovsky's Aziditätsbestimmungen geschahen mittels Vergleich der Farben, welche solche Indikatoren wie Methylorange und Alizarin ergaben. Die Farben der Indikatoren, und zwar besonders jene des Methylorange, werden, wie seither von Sörensen (1909) gezeigt wurde, bei Anwesenheit irgendwelcher größerer Eiweißmengen beträchtlich modifiziert. Michaelis und Rona (1909, I) fanden, daß die Farbe eines Indikators in einer Lösung von bestimmter H^+-Ionenkonzentration auch durch die Anwesenheit von Salzen beeinflußt werden kann, obgleich die Menge der Wasserstoffionen, wie aus den Messungen mit der Konzentrationskette hervorgeht, konstant bleibt. Verschiedene Indikatoren werden in verschiedenen Sinnen beeinflußt. Bei einigem bewirkte Salzzusatz eine anscheinend mehr alkalische Reaktion, z. B. bei Lackmus, bei anderen hingegen eine mehr saure Reaktion, z. B. bei Methylorange und Alizarin. Die beiden letzteren sind die von Pauli und Handovsky und von Hardy bei ihren Versuchen angewandten Indikatoren.

Wir wiederholten die Versuche mit den von diesen Forschern verwendeten Eiweißkörpern und erhielten dieselben Resultate wie sie, nämlich einen Farbwechsel, der eine Zunahme der Azidität anzeigte.

In jedem Falle jedoch, wo direkte Messungen der H^+-Ionen ausgeführt wurden, erwies sich die Azidität der Lösungen nach Zusatz von NaCl vermindert; dies bestätigte sich innerhalb eines weiten Aziditätsbereiches, nämlich innerhalb der Konzentrationen von $10^{-1,7}$ bis $10^{-4,08}$ n (189000×10^{-7} bis 832×10^{-7} n) oder abgerundet zwischen n/100 bis n/10000.

zeigen, daß die Azidität tatsächlich durch jede Zunahme der Salzkonzentration fortschreitend vermindert wird. Der Zusatz einer Salzmenge, welcher einer Salzkonzentration von n/10 entsprach, hatte noch keine wahrnehmbare Wirkung, aber bei einer 1 n NaCl-Lösung wurde sie auf die Hälfte und bei 2 n auf ein Siebentel der H^+-Konzentration der salzarmen Kontrollösung vermindert.

Aus einem Vergleich der Tabelle XIII mit Tabelle VIII, die den Einfluß der Reaktion auf die Denaturierungsgeschwindigkeit zeigt, geht hervor, daß die Verminderung der H^+-Ionenkonzentration durch den NaCl-Zusatz ungenügend ist, die koagulationsverringernde Wirkung der Salze zu erklären. Wir konnten zu dieser Schlußfolgerung kommen, da bei den Versuchen in Tab. VIII einer Abnahme der H^+-Ionenkonzentration infolge Alkalizusatzes von $10^{-5,30}$ normal auf $10^{-5,75}$ normal (Versuch 2 und 3) eine Verminderung der Koagulationsgeschwindigkeit (mittlere Geschwindigkeit) auf $^2/_5$ entsprach. Bei zweien der Salzversuche (Tab. XIII) wurde eine ganz ähnliche Aziditätsverminderung (Versuche 3 und 4, H^+-Ionenkonzentration von $10^{-5,30}$ auf $10^{-5,73}$ n herabgesetzt) durch Erhöhung der NaCl-Konzentration von 1 n auf 2 n nachgewiesen; bei diesem Versuch wurde dagegen die Geschwindigkeitskonstante auf nahezu $^1/_{14}$ ihres ursprünglichen Wertes reduziert.

Es folgt demnach, daß eine Verminderung der Reaktion durch Neutralsalze auf zweierlei Wegen stattfinden kann:

1. In geringem Umfange durch Herabsetzung der H^+-Ionenkonzentration der sauren Eiweißlösung.
2. In großer Ausdehnung durch irgendwelchen direkten Einfluß starker Salzlösungen.

Bis zu einer Konzentration von 2 n ist diese Wirkung bei NaCl und $(NH_4)_2SO_4$ eine kumulative. Wenn ein bestimmter Zusatz von Salz die Geschwindigkeit auf $\frac{1}{x}$ herabsetzt, so bewirkt ein gleicher weiterer Zusatz eine Abnahme auf $\frac{1}{x^2}$.

Der Einfluß der Neutralsalze auf die Denaturierungsgeschwindigkeit steht zweifellos in Zusammenhang mit ihrem wasserentziehenden Vermögen. Wenn sie zu sauren oder alkalischen Eiweißlösungen zugesetzt werden, so wird die Viskosität derselben, sowie die Menge des aufgenommenen Wassers herabgesetzt. (Wo. Pauli und H. Handovsky [1906], C. Schorr [1911], M. Fischer [1910]). Dies kann vielleicht die Ursache der Herabsetzung der Denaturierungsgeschwindigkeit sein, für welchen Vorgang die Mitwirkung des Wassers als wesentlich erkannt worden ist.

Zu gleicher Zeit jedoch könnte die Entziehung von Wasser sehr wohl von einer Vergrößerung der Oberflächenspannung zwischen den Eiweißteilchen und dem Dispersionsmittel begleitet sein, wodurch eine Vereinigung der ersteren zu größeren Massen bewirkt und dabei ihre Gesamtoberfläche verkleinert wird. Um den auf den auf die Denaturierungsgeschwindigkeit (1) von der Azidität und Basizität (oben S. 82) (2) von Temperatur (unten S. 97) geäußerten Einfluß zu erklären, ist auf eine Reihe von Wirkungen in umgekehrtem Sinne hingewiesen.

e) Der Einfluß der Temperatur.

Der Einfluß der Temperatur wurde mittels vergleichender Beobachtung des Ablaufes der Denaturierung einer einprozentigen Lösung von Eieralbuminkristallen bei Temperaturen von 69° bis 76,3° C untersucht. Die Lösung, welche ungefähr 0,4 Proz. $(NH_4)SO_4$ enthielt, wurd durch Zusatz von 5 ccm n/10 NH_4OH zu 100 ccm nahezu neutralisiert [1]).

Die Ergebnisse sind in Tabelle XIV zusammengestellt und in Fig. 9 graphisch veranschaulicht, in welcher die Konzentration des in Lösung verbliebenen Albumins als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Da keine Mühe darauf verwendet wurde, die Azidität während des Vorganges konstant zu erhalten, so entsteht keine Reaktion „erster Ordnung", sondern zufolge der beständigen Aenderung der Azidität nimmt die Konzentration des gelöst bleibenden Albumins schneller ab, als man erwarten müßte, wenn die Geschwindigkeit bloß proportional der Eiweißkonzentration wäre.

Es ist daher auch nicht möglich, die Temperaturkoeffizienten durch direkten Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, wie beim Hämoglobin, zu bestimmen, da die Gleichung der Kurve unbekannt ist. Es ist jedoch gestattet, die Zeiten zu bestimmen, welche bei den verschiedenen Temperaturen erforderlich sind, um eine gleiche Konzentrationsänderung des unveränderten Albumins zu bewirken, was wir denn auch mit Hilfe der Kurven in Fig. 9 ausführten. Die reziproken Werte dieser Zeiten sind proportional den mittleren Geschwindigkeiten, wie sie sich aus dem Vergleich ähnlicher Stadien des Koagulationsprozesses bei verschiedenen Temperaturen ergeben. Auf diese Weise wurden die Zahlen in

---

[1]) Die ursprüngliche Albuminlösung enthielt 1,039 Proz. Eiweiß, so daß die zugesetzte Menge von Ammoniak 4,81 ccm n/10 NH_4OH pro Gramm Eiweiß war; nach dieser Verdünnung enthielt die Lösung 0,99 Proz. Albumin.

Tabelle XV erhalten, welche die Zeiten angeben, die erforderlich waren, damit die Konzentration des nichtkoagulierten Albumins von 9 mg Albumin pro ccm auf 3 mg pro ccm herabsänke.

Die Erhöhung der Temperatur innerhalb der angewendeten Grenzen hat einen sicheren Einfluß auf die mittlere Koagulationsgeschwindigkeit von Eieralbumin, der sogar größer ist als jener vom Hämoglobin. Die mittlere Koagulationsgeschwindigkeit des Eieralbumins vergrößert sich bei einem Temperaturanstieg von 1° C um das 1,91 fache, d. h. um ungefähr das 635 fache für 10°.

Tabelle XIV

Einfluß der Temperatur auf die Denaturierung einer 0,99 prozentigen kristallinischen Eieralbuminlösung bei Gegenwart einer kleinen Konzentration $(NH_4)_2SO_4$ (0,4 Proz.)

Versuch	Temperatur des Bades °C	Zeit in Minuten	Menge des analysierten Filtrates in ccm	Gewicht des Koagulums in g	Gelöst bleibendes Albumin pro ccm mg
1	69	10	15	0,1462	9,747
		85	15	0,1104	7,360
		180	14,5	0,0838	5,779
		360	14,3	0,0598	4,184
		741	21	0,0585	2,786
		1443	30	0,0604	2,013
2	71,1	11	13,5	0,1326	9,823
		37	17,2	0,1162	6,756
		62	11,7	0,0607	5,187
		90	18	0,0850	4,722
		146	19,5	0,0634	3,251
		280	23	0,0487	2,117
3	73	10	14,5	0,1379	9,512
		20	14,5	0,0818	5,642
		30	12,5	0,0545	4,360
		50	16	0,0470	2,938
		129	17,5	0,0270	1,543
		275	34	0,0393	1,156
4	76,3	10,5	12	0,0442	3,683
		13	12	0,0312	2,600
		17	20	0,0407	2,035
		22	18	0,0243	1,350
		30	40	0,0480	1,200

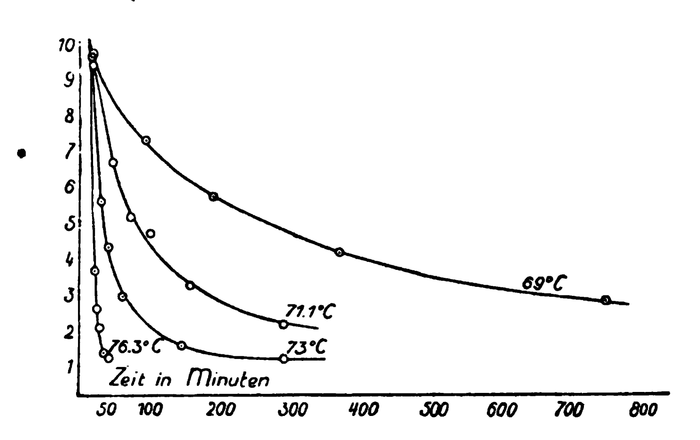


Fig. 9

Einfluß der Temperatur auf die Denaturierungsgeschwindigkeit von Eieralbumin. Denaturierung einer einprozentigen Lösung innerhalb der Temperaturen 60 bis 76,3° C. Ordinate = Albuminkonzentration in mg pro ccm, Abszisse = Zeit in Minuten.

Tabelle XV

Einfluß der Temperatur auf die Denaturierungsgeschwindigkeit von kristallinischem Eieralbumin.

Temperatur °C = t_0	Zeit erforderlich für eine Verminderung des unveränderten Albumins von 9 mg pro ccm auf 3 mg pro ccm, Minuten	Mittlere Denaturierungsgeschwindigkeit während dieser Periode, mg pro ccm koaguliert in 1 Minute $= V$	$\log_{10} (V \times 10^8)$	Mittlere logarithmische Differenz der mittleren Geschwindigkeit pro 1° C	Temperaturkoeffizient, mittlere Aenderung der Durchschnittsgeschwindigkeit pro 1° C	$\mu = \frac{2 T_0 T_n}{T_n - T_0} (\log_e V_n - \log_e V_0)$
69,0 = t_0	617,0	0,00973 = V_0	0,988	—	—	—
71,1	155,0	0,03871	1,587	0,285	1,93	136,500
73,0	41,5	0,1446	2,160	0,294	1,97	141,600
76,3	7,2[1]	0,833	2,921	0,265	1,84	128,800
				Mittel	1,91	

In der letzten Kolonne der Tabelle XV sind die Werte für μ angegeben, unter der Annahme, daß in diesem Falle die Formel von S. Arrhenius gilt. Der aus verschiedenen Versuchen erhaltene Wert zeigt eine ungefähre Konstanz und ist ca. dreimal größer als der beim Hämoglobin erhaltene (siehe Tabelle II).

Der Temperaturkoeffizient für die Heißwasserdenaturierung des Hämoglobins und Eieralbumins, der für einen Temperaturanstieg von

[1]) Extrapolierter Wert.

1° C 1,30 bzw. 1,91 beträgt, ist im Vergleich zu jenen der meisten chemischen Reaktionen ganz außerordentlich hoch. In der Mehrzahl der Fälle wächst die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur von 1° C um daß 1,1 fache, d. h. also bei einem Anstieg von 10° um das Zwei- bis Dreifache; selbst die Koeffizienten der biologischen Prozesse der Keimung von Samen, Atmung der Pflanzen, Wachstum der Bakterien fallen innerhalb dieser Grenzen. Andererseits zeigen viele Reaktionen, bei denen komplizierte Eiweißkörper in Betracht kommen, hohe Temperaturkoeffizienten, die ganz vergleichbar mit jenen sind, welche für die Hitzekoagulation erhalten werden. Die Zerstörung des Emulsins durch Hitze hat nach G. Tammann (1895) einen Temperaturkoeffizienten von 7,14 für einen Temperaturanstieg von 10°C innerhalb der Temperaturen von 60—70° C. W. Bayliss (1908, 52) fand die Trypsinwirkung bei einem Temperaturanstieg von 10° C um das 5,3 fache erhöht. A. Meyer (1906) fand, daß die Hitzedesinfektion der Sporen von B. subtilis und B. robur durch einen Temperaturanstieg von 10°C, gemäß einem logarithmischen Gesetze um das 4—5 fache zunimmt. Die Desinfektion von Milzbrandsporen mittels Dampf verläuft nach F. Ballner (1902) bei einer Temperaturzunahme von 10° C 9—11 mal rascher; ein einfaches logarithmisches Gesetz sowie das Gesetz von Arrhenius lassen sich in gleicher Weise auf seine Resultate anwenden (H. Chick [1908], 153). Der Temperaturkoeffizient der Desinfektion vegetativer Bakterienformen (B. paratyphosus) mit Phenol und anderen Derivaten des Steinkohlenteers beträgt für 10° C 8—10[1]). Für die Desinfektion mit heißem Wasser ist der Wert der Temperaturkoeffizienten von derselben Größenordnung wie jener für die Hitzedenaturierung von Eiweißkörpern, z. B. beim B. paratyphosus 1,60 für 1° C (oder 110 für 10° C) Temperaturerhöhung (H. Chick [1910], 270).

Der hohe Temperaturkoeffizient der Hitzekoagulation des Eieralbumins findet sein Gegenstück in der Zerstörungsgeschwindigkeit durch heißes Wasser der im Fibriolysin, Tetanolysin und Ziegenserum enthaltenen Hämolysine. L. W. Famulener und Th. Madsen fanden den Einfluß der Temperatur in Uebereinstimmung mit dem Arrhenius'schen Gesetze und zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um einen Grad verdoppelt wurde. Th. Madsen und O. Streng

[1]) Anderseits hat die Desinfektion mit Sublimat oder Silbernitrat einen viel niedrigeren Temperaturkoeffizienten, nämlich für 10° C Temperaturzuwachs 2—4. (H. Chick [1908], B. paratyphosus. Th. Madsen und M. Nyman [1907], Milzbrandsporen.)

(1909) fanden eine ähnliche Beeinflussung der Heißwasserwirkung auf einige Agglutinine durch die Temperatur.

Alle diese oben erwähnten hohen Temperaturkoeffizienten wurden bei Reaktionen in kolloiden Lösungen beobachtet, was den Gedanken nahelegt, daß unter diesen Umständen die Temperaturwirkung in irgendeiner anderen Weise hervorgerufen wird als durch eine bloße Beschleunigung der inneren molekularen Energien. Auf welche andere Weise dies geschieht, dafür haben wir allerdings keinen Anhaltspunkt. Nach einer Vorstellung von W. B. Hardy könnte die Erhöhung der Temperatur die mittlere Größe der Eiweißteilchen ändern, wobei eine Vergrößerung der Gesamtoberfläche erfolgt. Der Temperaturkoeffizient der Albumindenaturierung kann teilweise so erklärt werden, aber da nach den Untersuchungen von G. Hufner und E. Gansser (1907) und H. E. Roaf (1909) das Hämoglobin in seiner Lösung in einfachen Molekülen zu bestehen scheint, muß für diesen Fall eine andere Erklärung herangezogen werden.

Es darf nicht übersehen werden, daß alle diese Beoachtungen über den Temperatureinfluß nur innerhalb eines sehr engen Bereiches ausgeführt wurden (das in unseren eigenen Versuchen nur 10° C betrug) und daß demnach kein experimenteller Beweis dafür vorhanden ist, daß die Temperaturwirkung innerhalb weiterer Grenzen dieselbe bleibt. Wir haben jedoch in schwach sauren Eiklarlösungen die Bildung eines unlöslichen Niederschlages nach einwöchentlichem Erhitzen auf 37° C beobachtet, und es ist ja eine bekannte Tatsache, daß Eiweißlösungen bei längerem Stehen einen unlöslichen Niederschlag absetzen.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß es ganz unrichtig ist, einem Eiweißkörper eine bestimmte Koagulationstemperatur zuzuschreiben. Es ist ja richtig, daß Eiweißlösungen, welche unter ganz ähnlichen Bedingungen erhitzt werden, gewöhnlich bei oder in der Nähe einer bestimmten Temperatur zu koagulieren beginnen; es ist aber eine ganz irrtümliche Auffassung, die „Koagulationstemperatur" als eine physikalische Konstante des betreffenden Eiweißkörpers anzusehen. Dem hohen Temperaturkoeffizienten dieser Reaktionen ist es zuzuschreiben, daß die Bestimmungen der sog. Koagulationstemperatur von praktischem Nutzen gewesen sind. Eine wirkliche Unterscheidung kann jedoch durch die Geschwindigkeit gegeben werden, mit welcher ein Eiweißkörper bei einer bestimmten Temperatur und bei gleichen Bedingungen (Reaktion, Salzgehalt) koaguliert.

Einfluß der Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$ auf den Temperaturkoeffizienten der Wirkung des heißen Wassers auf Eieralbumin.

Einige Versuche, welche zeigen, daß der hohe Temperaturkoeffizient bei der Denaturierung des Eieralbumins in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen erniedrigt wird, bedürfen noch der Erwähnung, wiewohl wir über ihre Bedeutung nur Vermutungen aufstellen können.

Bei Gegenwart einer $(NH_4)_2SO_4$-Konzentration von 2n erscheint die Temperaturwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Albumins, wie sich dies aus einem Vergleich der beiden in Tabelle XVI mitgeteilten Versuche ergibt, ganz beträchtlich geringer als in niederen Salzkonzentrationen (vgl. Tabellen XIV und XV, $(NH_4)_2SO_4$-Konzentration = 0,4 Proz. oder 0,006 n); der Temperaturkoeffizient beträgt 1,57 für 1°C.

Da die Vermutung ausgesprochen wurde, daß jene hohen Temperaturkoeffizienten zu irgendwelchen Aenderungen in der Aggregation der Teilchen bei Erhöhung der Temperatur in Beziehung stehen, wobei, außer der gewöhnlichen Vergrößerung der molekularen Energie, auch eine Vergrößerung der reagierenden Oberflächen erfolgt, so ist es möglich, daß die Wirkung der starken Salzkonzentrationen, vielleicht infolge Wasserentziehung, in einer Verminderung der Gesamtoberfläche der Eiweißteilchen besteht.

Tabelle XVI

Wirkung der Temperatur auf die Denaturierungsgeschwindigkeit von einprozent. Eieralbumin bei Gegenwart einer $(NH_4)_2SO_4$-Konzentration von 2,03 normal.

Temperatur °C	Zeit Minuten = t	Menge des untersuchten Filtrats ccm	Gewicht des Koagulums in g	Konzentration des in Lösung gebliebenen Albumins mg pro ccm = C	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{t_n - t}\left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C}\right)$
75,45	10	10	0,0907	9,070	0,110	0,001 14
	15	15	0,1292	8,613	0,116	0,001 14
	23	16,7	0,1351	8,091	0,124	0,001 15
	36	21,8	0,1536	7,046	0,142	0,001 12
	50	31,5	0,1959	6,220	0,161	0,001 08
	$130 = t_n$	23	0,0932	$4,052 = C_n$	0,247	—
					Mittel	0,001 13
70,9	Aus Tabelle VIII					0,000 148

Zusammenfassung.

1. Diejenige Wirkung des heißen Wassers auf das reine Eieralbumin, die den Denaturierungsvorgang oder das erste Stadium der Hitzekoagulation vorstellt, ist, wenn dafür gesorgt, daß sich die Azidität bzw. Basizität während des Vorganges nicht ändert, eine Reaktion erster Ordnung (monomolekularer Reaktion). Dasselbe gilt für das Hämoglobin.

2. Die Denaturierungsgeschwindigkeit des Eieralbumins in saurer Lösung erhöht sich mit Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration; in genau der gleichen Weise wird dieselbe bei alkalischen Lösungen mit Zunahme der Hydroxylionenkonzentration vergrößert. Dieser Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Denaturierungsgeschwindigkeit ist mit ihrer Wirkung auf die Viskosität und Alkoholfällbarkeit von Eiweißlösung, sowie mit ihrer Wirkung auf die Wasserquellung von Eiweiß zu vergleichen; es scheint der Umstand, daß Eiweiß in Form von Salzen leichter denaturiert wird, eine Folge der innigen Beziehung und Verbindung mit dem Wasser zu sein.

3. Werden keine Vorkehrungen getroffen, die Reaktion konstant zu erhalten, so wird, je nachdem die Lösung sauer oder alkalisch reagiert, fortschreitend freie Säure bzw. freies Alkali entfernt, während das Eiweiß allmählich vom heißen Wasser angegriffen wird.

Dieses Verschwinden von freier Säure und Alkali ist folgendermaßen zu erklären: die Koagulation stört das Gleichgewicht zwischen dem hydrolysierten und nichthydrolysierten Eiweißsalz, da das nichthydrolysierte Salz schneller vom heißen Wasser angegriffen. und gefällt wird als das Eiweiß selbst. Diese Gleichgewichtsstörung wird durch eine entsprechende Verminderung der hydrolytischen Spaltprodukte ausgeglichen, d. h. es erfolgt eine Verbindung von Eiweiß mit freier Säure bzw. freiem Alkali. Auf diese Weise kommt es zu einer fortschreitenden Abnahme der freien Säure bzw. des freien Alkalis. Die fortschreitende Abnahme der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration ist es, die in diesem Falle dem Vorgang einen anscheinend komplizierten Charakter verleiht.

4. Die Gegenwart von Salzen (NaCl und $[NH_4]_2SO_4$) bis zu einer Konzentration von 3 n verlangsamt sehr stark die Denaturierungsgeschwindigkeit.

Bis zu einer Salzkonzentration von 2 n ändert sich die Wirkung auf die Denaturierungsgeschwindigkeit bei arithmetischer Zunahme der Salzkonzentration im geometrischen Verhältnis.

Der Zusatz von Neutralsalz zu einer sauren oder alkalischen Eiweißlösung stört das Gleichgewicht zwischen Eiweiß und Säure oder Alkali in der Weise, daß eine Verminderung von freier Säure bzw. freiem Alkali erfolgt. Der verlangsamende Einfluß der Salze auf die Koagulationsgeschwindigkeit kann einigermaßen bis zu einem gewissen Grade erklärt werden; der größere Teil der Salzwirkung muß aber einem direkten Einfluß der Salze auf das System zugeschrieben werden.

5. Die Beeinflussung der Denaturierung des reinen Eieralbumins durch die Temperatur entspricht dem Gesetze von Arrhenius oder einem ähnlichen logarithmischen Gesetze. Der Temperaturkoeffizient ist außerordentlich hoch, nämlich 1,91 pro Zentigrad für das Albumin und 1,3 für das Hämoglobin.

Bei Anwesenheit einer Konzentration von 2 n $(NH_4)_2SO_4$ wurde der Temperaturkoeffizient für das Eieralbumin auf 1,57 pro Zentigrad reduziert.

III. Teil.

Untersuchung der Agglutination.

Einfluß verschiedener Faktoren auf den schließlichen Aggregatzustand der durch Erhitzen denaturierten Eiweißteilchen.

a) Der Einfluß der Reaktion.

Um eine Albuminlösung durch Erhitzen vollständig auszufällen, ist eine saure Reaktion erforderlich. Den ersten Schritt zur Erklärung dieser Tatsache hat W. B. Hardy getan (1899, II und 1900), welcher die elektrischen Eigenschaften einer Suspension von denaturiertem Eiereiweiß untersuchte und fand, daß die Eiweißteilchen in alkalischer Lösung negativ, in saurer hingegen positiv geladen waren. Weiter fand er, daß, wenn man sich dem isoelektrischen Punkte von irgendeiner Seite nähert, die Stabilität des Hydrosols kleiner wurde, um im isoelektrischen Punkte gleich Null zu werden, worauf Ausfällung erfolgte.

L. Michaelis (1909) bestimmte die Richtung, in welcher unerhitztes Serumalbumin im elektrischen Felde wanderte, wenn die H-Ionenkonzentration variiert wurde. Um diese Variation in der Reaktion zu erhalten, wurden verschiedene Mischungen von primärem und sekundärem Phosphat der Albuminlösung hinzugesetzt und dafür Sorge getragen, die sekundären Wirkungen der Elektrolyse zu beseitigen.

Michaelis fand auf diese Weise, daß der isoelektrische Punkt für diesen Eiweißkörper deutlich auf der sauren Seite des Neutralpunktes liegt und bestimmte die diesem Punkt entsprechende Wasserstoffionenkonzentration auf 10^{-6} normal. Aus diesen Ergebnissen schloß er, daß die „relative Azidität" dieses Eiweißkörpers zwischen 10^2 und 10^3 liegt.

Später untersuchten L. Michaelis und B. Mostynski (1910) den isoelektrischen Punkt von dialysiertem Rinderserumalbumin, sowohl unter natürlichen Bedingungen als auch nach der Hitzedenaturierung. Die Reaktion der Lösung wurde mit Hilfe verschiedener Mischungen von Phosphaten bzw. Essigsäure und Natriumazetat hergestellt. Sowohl beim genuinen als denaturierten Serumalbumin lag der isoelektrische Punkt innerhalb einer Wasserstoffionenkonzentration von 0,77 bis 1×10^{-5} n. Sie bestimmten auch das Optimum für die Agglutination des denaturierten Serumalbumins, indem sie demselben kleine Mengen dieser Phosphat- bzw. Essigsäure-Natriumazetatmischungen in verschiedenen Verhältnissen zusetzten. Die schnellste und vollständigste Agglutination erfolgte in jener Mischung, deren H-Ionenkonzentration gleich $0,82 \times 10^{-5}$ n war, welche also dem beobachteten Wert für den isoelektrischen Punkt entspricht. Michaelis und Mostynski stimmen in der Erklärung dieser Ergebnisse mit Hardy überein, daß nämlich die Ladung der Eiweißteilchen im isoelektrischen Punkte eine minimale ist; sie zeigen die gleiche Tendenz, positive als negative Ionen zu dissoziieren und sind auf diese Weise vor dem Einfluß der Oberflächenspannung nicht geschützt.

L. Michaelis und P. Rona haben die Lage des Fällungsoptimums für denaturiertes Serum mit größerer Genauigkeit bestimmt und sind zu dem Schlusse gekommen, daß bei Abwesenheit anderer Elektrolyten dasselbe bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $0,3 \times 10^{-5}$ n liegt, d. h. also etwas niedriger als bei der früheren Bestimmung. Die weiteren Beobachtungen L. Michaelis' und P. Rona's auf den Einfluß von neutralen Salzen werden wir noch bei einer späteren Gelegenheit weiter unten besprechen. Die optimale Azidität für die Ausflockung wurde weiter vor kurzem von Sörensen und Jürgensen (1911) untersucht. Dieselben untersuchten den Einfluß der Azidität auf die Eiweißmenge, die durch nachfolgendes Kochen aus der Lösung getrennt werden konnte. Sie fügten verschiedene Mengen von 0,1 n Salzsäure, Schwefel- und Essigsäure zu verdünntem Pferdeserum und Eiklar hinzu, erhitzten die Lösungen in einem Wasserbad auf 100° C, filtrierten und bestimmten im Filtrat den Stickstoff. Der letztere erreichte bei einem gewissen Säure-

zusatz ein Minimum. Ueberschuß von starker Säure stört die Koagulation viel leichter als Ueberschuß von Essigsäure.

Wir machten in den letzten drei Jahren eine Reihe von Beobachtungen, die vollständig die allgemeine Schlußfolgerung bestätigen, zu welcher Michaelis und seine Mitarbeiter sowie Sörensen und Jürgensen kamen. Einige unserer Ergebnisse sind erwähnenswert, da die Versuche in der Absicht angestellt worden waren, das Aziditätsbereich zu bestimmen, innerhalb welchen koagulierbares Eiweiß aus der Lösung, in welcher es enthalten ist, abgeschieden werden kann.

Tabelle XVII

In jedem Falle wurden 10 ccm einer 43prozentigen Lösung von Pferdeserum genommen und durch Zusatz von Wasser und 1/100 n Essigsäure auf 80 ccm aufgefüllt.

Menge der zugesetzten n/100 Essigsäure in ccm	Aussehen der Lösung nach 30 Minuten langem Erhitzen in siedendem Wasser	Ergebnis der Filtrierung der erhitzten Lösung durch	
		Berkefeld-Filter	Filtrierpapier
0	durchsichtig	das Filtrat enthält Eiweiß[1])	—
5	opaleszent	do.	—
7,5	"	do.	—
10	"	Filtrat eiweißfrei	98 Proz. der gesamten Eiweißmenge im Filtrat
12,5	enthält einen Niederschlag	Filtrat eiweißfrei	12 " der gesamten Eiweißmenge im Filtrat
15	klare Lösung, die einen Niederschlag enthält	Filtrat eiweißfrei	9 " der gesamten Eiweißmenge im Filtrat
18—25	do.	Filtrat eiweißfrei	Filtrat eiweißfrei
27	do.	Filtrat eiweißfrei	9 Proz. des gesamten Eiweißes im Filtrat
30	milchige Lösung mit Niederschlag	Filtrat eiweißfrei	58 " des gesamten Eiweißes im Filtrat
40	milchige Lösung mit geringem Niederschlag	Filtrat eiweißfrei	94 " des gesamten Eiweißes im Filtrat

Tabelle XVII zeigt dies für verdünntes Pferdeserum, welchem verschiedene Mengen von Essigsäure zugesetzt wurden. Aus Kolonne 3 ist der Bereich ersichtlich, in welchem eine genügende Aggregation der Teilchen stattfand, um die vollständige Trennung des Eiweißes

[1]) Dasselbe bei Filtration durch Doulton-Filter.

mit Hilfe eines Berkefeldfilters zu gestatten. (Zusatz von 10—40 ccm n/100 Säure.) Die vierte Kolonne zeigt den Bereich, in welchem das Eiweiß durch Filtrierpapier zurückgehalten wurde. (18—25 ccm n/100 Säurezusatz.)

In Tabelle XVIII sind die Ergebnisse ähnlicher Experimente mit kristallisiertem Eieralbumin wiedergegeben, zu welchem n/100 HCl hinzugefügt worden war. Innerhalb eines kleinen Aziditätsbereiches erfolgt eine genügende Aggregation der Teilchen, um sie mit Hilfe von Filtrierpapier abzufiltrieren; außerhalb dieses Bereiches der optimalen Azidität findet noch auf eine ziemliche Strecke nach beiden Seiten eine Aneinanderlagerung der Teilchen statt, welche, obgleich mit dem bloßen Auge durch nichts mehr erkennbar, genügend groß ist, um ein Passieren der Teilchen durch ein Berkefeldfilter zu verhindern. Außerhalb dieses Bereiches schließlich sind die Teilchen zu klein, um in diesem Filter zurückgehalten zu werden, jedoch können einige von ihnen noch im Ultramikroskop gesehen werden.

In dem in der Tabelle XIX mitgeteilten Versuche wurde die eine Eiklarlösung zunächst denaturiert und ihr hierauf die gewünschte Reaktion mit Hilfe einer n/100 Essigsäure erteilt. Eine vollständige Ausfällung erfolgte innerhalb eines weiten Bereiches, war aber an den beiden Enden desselben viel langsamer.

Tabelle XVIII

Dialysierte[1]) Lösung von reinem Albumin, 1,0 Proz. Gesamtvolum 10 ccm.

Versuchs-Nummer	Anzahl der ccm n/100 HCl, welche in dem Gesamtvolum von 10 ccm enthalten waren	Aussehen der Lösung nach 15 Minuten langem Erhitzen in kochendem Wasser	Ergebnis der Filtration der erhitzten Lösung durch Filterpapier
1	0	Koagulum in milchiger Lösung	Filtrat enthält Eiweiß
2	0,5	Koagulum in klarer Lösung	Filtrat enthält Spuren von Eiweiß
3	1,0[2])	do.	Filtrat eiweißfrei
4	1,5	opaleszent, gallertartig	do.
5	2,0	opaleszente Lösung	do.
6	5,0	klare Lösung	Filtrat enthält gesamtes Eiweiß

[1]) Bei Anwesenheit von etwas Salz ist das Bereich der Agglutination bei 100° C so ausgedehnt, daß es schwierig ist, ein Aziditätsoptimum nachzuweisen.

[2]) Die Wasserstoffionenkonzentration ist $10^{-4,34}$ normal.



Tabelle XIX

Denaturierte dreiprozentige Eiklarlösung: 5 ccm wurden auf ein Gesamtvolum von 8 ccm aufgefüllt.

Anzahl der ccm n/100 Essigsäure (oder äquivalent), welche in 8 ccm d. Gesamtvolums enthalten waren	Aussehen der Lösung nach 24 stündigem Stehen	Ergebnis der Filtration der Lösung mittels	
		Filtrierpapier	Berkefeld-Filter
0	keine Agglutinierung	—	Filtrat enthält ein wenig Eiweiß
1,3	do.	—	—
1,4	do.	—	—
1,5	Fast vollständige Agglutinierung	Filtrat enthält Eiweißspuren	—
1,7	vollständige Agglutinierung	Filtrat eiweißfrei	—
2,5			—
3			—
4			—
4,5			—
5	teilweise Agglutinierung	—	—
6	do.		—
7	spurenweise Agglutinierung		—

Der Einfluß der Natur der Säure. Die folgenden mit verdünntem Pferdeserum und Salz-, Essig- und Buttersäure ausgeführten Versuche zeigen, wie aus den Beobachtungen von Hardy und Michaelis zu erwarten war, daß die schwächsten Säuren das weiteste Bereich aufweisen, innerhalb welchen das denaturierte Eiweiß Filtrierpapier nicht passiert. Die graphische Darstellung der in den Tabellen XX, XXI und XXII niedergelegten Ergebnisse findet sich in Fig. 10. Nach dem Erhitzen der verschiedenen Lösungen bis zum Siedepunkt wurden die Niederschläge auf gewogenen Papierfiltern gesammelt und gewaschen, bei 110° getrocknet und nachher gewogen.

Die Wirkung dieser drei Säuren auf die Agglutinierung der Eiweißteilchen ist bis zu einem Zusatz von 13—14 ccm n/100 Säure gleich; in diesem Punkte wird die Fällung vollständig und man erhält ein eiweißfreies Filtrat. Bei weiterem Säurezusatz zeigt die Wirkung der drei Säuren Unterschiede. Bei HCl ist die Zone der vollständigen Ausfällung nur sehr klein (von A—X in Fig. 10), d. h. sie reicht bis zu einem Zusatz von 15,6 ccm einer n/100 HCl; jenseits dieser

Grenze wird dieser kompakte Niederschlag allmählich geringer, bis er in einer Lösung, die 19,6 ccm n/100 HCl enthält, fast völlig verschwunden ist. Bei Essig- und Buttersäure reicht diese Zone der vollständigen Ausfällung bis zu einem Zusatz von 22,8 bzw. 30 ccm von n/100 Säure (von A bis Y bzw. bis Z, Fig. 10); bei weiterem Säurezusatz wird die Menge des Niederschlages, der vom Filtrierpapier zurückgehalten wird, geringer, jedoch ist die Abnahme viel allmählicher als bei HCl.

Tabelle XX

10 ccm verdünntes Pferdeserum (42,9 Proz.) mit verschiedenen Mengen von Salzsäure angesäuert und 2 Stunden lang auf 100° C erhitzt. Gesamtvolum = 80 ccm.

Menge der zugesetzten n/100 HCl in ccm	Menge des zugesetzten Wassers in ccm	Menge des Niederschlags in g
0	70	0
1,95	68	0
3,9	66	0
5,9	64	0,0078
8,8	61	0,0100
9,8	60	0,2561
11,7	58	0,2873
13,7	56	0,2988 } Zone des Fällungsmaximums
14,7	55	0,2969 }
15,65	54	0,2996 }
16,6	53	0,2238
17,6	52	0,0407
19,6	50	geringe Spur

Die Ergebnisse zweier weiterer Versuche mit Essig- und Buttersäure, bei welchen die H^+-Ionenkonzentrationen vor dem Kochen bestimmt worden waren, zeigen die Tabellen XXIII und XXIV. Die Beobachtungen, die im Bereich der maximalen Ausfällung gemacht wurden, waren nicht zahlreich genug, um die optimale Wasserstoffionenkonzentration mit Sicherheit zu bestimmen, aber die Region, in welcher maximale Agglutination erfolgte, war in beiden Fällen fast die gleiche, nämlich 0,47 bis $1,35 \times 10^{-5}$ n bei Essigsäure und 0,6 bis $1,74 \times 10^{-5}$ n bei Buttersäure. Das Mittel aus den extremen Werten dieses Bereiches, welches ungefähr bei 10^{-5} normal liegt, zeigt keinen großen Unterschied von dem Werte, welchen Michaelis und seine Mitarbeiter für das Serumalbumin festgestellt haben.

Tabelle XXI

10 ccm verdünntes Pferdeserum (42,9 Proz.) mit verschiedenen Mengen von Essigsäure angesäuert und 2 Stunden lang auf 100° C erhitzt. Gesamtvolum = 80 ccm.

Menge der zugesetzten n/100 $C_2H_4O_2$ in ccm	Menge des zugesetzten Wassers in ccm	Menge des Niederschlags in g	
6	64	Spur	
7,8	62	0,0082	
8,7	61	0,0172	
9,7	60	0,2529	
11,65	58	0,2759	
14,55	55	0,2943	Zone des Fällungsmaximums
16,5	53	0,3003	Zone des Fällungsmaximums
19,4	50	0,3020	Zone des Fällungsmaximums
21,35	48	0,2994	Zone des Fällungsmaximums
22,8	46,5	0,3041	Zone des Fällungsmaximums
24,3	45	0,2684	
29,1	40	0,1256	
34,0	35	0,0237	

Tabelle XXII

10 ccm verdünntes Pferdeserum (42,9 Proz.) mit verschiedenen Mengen von Buttersäure angesäuert und 2 Stunden lang auf 100° C erhitzt. Gesamtvolumen = 80 ccm.

Menge der zugesetzten n/100 $C_4H_8O_2$ in ccm	Menge des zugesetzten Wassers in ccm	Menge des Niederschlages in g	
8	62	0,0140	
9	61	0,0254	
10	60	0,2158	
12	58	0,2796	
15	55	0,2972	Zone des Fällungsmaximums
20	50	0,3052	Zone des Fällungsmaximums
25	45	0,2980	Zone des Fällungsmaximums
30	40	0,2946	Zone des Fällungsmaximums
35	35	0,0936	
37,5	32,5	0,0459	

Die Versuche zeigen deutlich das vergrößerte Fällungsbereich bei Verwendung schwach ionisierter Säuren.

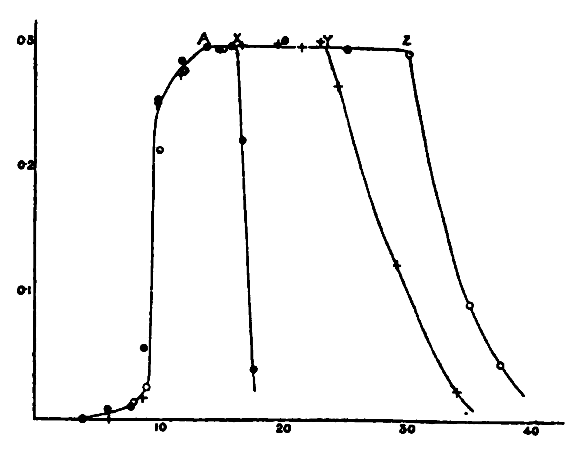


Fig. 10

Menge des ausgefällten Eiweißes, welches mittels Filtrierpapier abgeschieden werden kann, wenn 10 ccm verdünntes Pferdeserum (42,9 Proz.) mit verschiedenen Mengen von Salz-, Essig- und Buttersäure angesäuert und 2 Stunden lang auf 100° C erhitzt werden (siehe Tab. XX, XXI und XXII). Gesamtvolum 80 ccm.
Ordinate = Gewicht des Koagulums in Grammen.
Abszisse = Zahl der zugesetzten ccm von n/100 Säure.
——●—— = HCl.
——+—— = $H_2C_4O_2$
——○—— = $H_4C_8O_2$

Die obigen Ergebnisse unterstützen die Schlußfolgerung von W. B. Hardy und L. Michaelis, daß die Leichtigkeit, mit welcher die denaturierten Eiweißteilchen sich aneinanderlagern, durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung bedingt ist. Wenn man bei so hohen Temperaturen arbeitet (98°—100° C), wie bei unseren Versuchen, so findet die Agglutination in einem viel ausgedehnteren Bereiche statt, als es in den Untersuchungen von L. Michaelis der Fall war.

Eine Erklärung der Tatsache, daß der isoelektrische Punkt der Eiweißkörper auf der sauren Seite des Neutralpunktes liegt, kann in der amphoteren Natur des Eiweißmoleküls gefunden werden. Michaelis sah in der Lage des isoelektrischen Punktes einen Ausdruck der relativen Tendenz des Eiweißes, als Säure bzw. als Base zu dissoziieren. Aus theoretischen Ueberlegungen schließt er, daß das Verhältnis Wasserstoffionen zu Hydroxylionen („relative Azidität") im isoelektrischen Punkte gleich dem Verhältnis der Säuren- bzw. Basendissoziationskonstante des Eiweißes ist. Dies wurde später von Michaelis und Davidsohn bei der Aminobenzoesäure gezeigt, wo diese Konstanten experimentell bestimmt worden waren. Nach dieser

Ansicht würde bei Anwesenheit von so viel Säure, die genügt, um die Dissoziation der Karboxylgruppe auf jene der Aminogruppe herabzusetzen, das Eiweiß isoelektrisch werden und die Teilchen zufolge der Oberflächenspannung sich aneinanderlagern.

Tabelle XXIII

10 ccm verdünntes Pferdeserum[1]) (42,9 Proz.) nach Zusatz verschiedener Mengen von Essigsäure 30 Minuten lang auf 100° C erhitzt. Gesamtvolum 80 ccm.

Menge von n/100 $C_2H_4O_2$ in ccm	Menge des zugesetzten H_2O in ccm	Menge des erhaltenen Niederschlags in g	H^+-Ionenkonzentration der Lösung vor dem Erhitzen, in Normalitäten
0	70	0	$10^{-7,8}$ n $(0,16 \times 10^{-7}$ n)
5	65	0	$10^{-7,40}$ n $(0,40 \times 10^{-7}$ n)
7,5	62,5	0	$10^{-7,27}$ n $(0,54 \times 10^{-7}$ n)
10	60	0,0074	$10^{-6,86}$ n $(1,30 \times 10^{-7}$ n)
12,5	57,5	0,2518	$10^{-6,20}$ n $(6,40 \times 10^{-7}$ n)
15	55	0,2614	$10^{-5,78}$ n $(17 \times 10^{-7}$ n)
18	52	0,2874 } Zone des Fällungsmaximums	$10^{-5,33}$ n $(47 \times 10^{-7}$ n)
22	48	0,2912 }	$10^{-5,05}$ n $(89 \times 10^{-7}$ n)
25	45	}	$10^{-4,87}$ n $(135 \times 10^{-7}$ n)
27	43	0,2629	$10^{-4,82}$ n $(152 \times 10^{-7}$ n)
30	40	0,1187	$10^{-4,78}$ n $(166 \times 10^{-7}$ n)
40	30	0,0160	$10^{-4,49}$ n $(324 \times 10^{-7}$ n)

Tabelle XXIV

10 ccm verdünntes Pferdeserum[2]) (42,9 Proz.) nach Zusatz verschiedener Mengen von Buttersäure 30 Minuten lang auf 100° C erhitzt. Gesamtvolum 80 ccm.

Menge des n/100 $C_4H_8O_2$ in ccm	Menge des zugesetzten H_2O in ccm	Menge des erhaltenen Niederschlags in g	H^+-Konzentration der Lösung vor dem Erhitzen, in Normalitäten
0	70	0	$10^{-7,8}$ n $(0,16 \times 10^{-7}$ n)
10	60	0,0018	$10^{-6,85}$ n $(1,4 \times 10^{-7}$ n)
14	56	0,2563	$10^{-5,96}$ n $(11,0 \times 10^{-7}$ n)
20	50	0,2874 } Zone des Fällungsmaximums	$10^{-5,22}$ n $(60 \times 10^{-7}$ n)
27	43	0,2906 }	
29	41	0,2872 }	
30	40	0,2768 }	$10^{-4,76}$ n $(174 \times 10^{-7}$ n)
40	30	0,0448	$10^{-4,63}$ n $(229 \times 10^{-7}$ n)
60	10	0	$10^{-4,33}$ n $(468 \times 10^{-7}$ n)

[1]) Eine andere Probe als die in den Tabellen XX—XXII.
[2]) Eine andere Probe als jene in den Tabellen XX—XXII.



Die Aggregation der Eiweißteilchen unter dem Einfluß von Elektrolyten, die gleich besprochen werden soll, scheint ein anderes Phänomen zu sein.

b) Der Einfluß von Neutralsalzen.

Die Versuche von W. Pauli und H. Handovsky (1908), welche zeigten, daß Neutralsalze die Koagulationstemperatur von dialysiertem Rinderserum erhöhen, sind bereits besprochen worden. Handovsky (1910) schloß, daß der Einfluß der Salze zweifacher Art sei, indem nicht allein die Agglutination, sondern auch die Denaturierung durch die Anwesenheit von Elektrolyten gehemmt wird. Unsere Versuche am Eieralbumin sind in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht (siehe oben S. 88). L. Michaelis und P. Rona (1910, I) fanden, daß, wenn Serumalbumin in alkalischer Lösung durch Erhitzen denaturiert wird, viel schneller eine Agglutination erfolgt, als wenn das Material vorher dialysiert wurde. Die hemmende Wirkung des Salzes war schon bemerkbar bei einer NaCl-Konzentration von 0,06 Proz. und der Prozeß wurde bei einer Konzentration von über 0,6 Proz. gänzlich verhindert. Beim denaturierten Eiklar hingegen scheint die Agglutination durch die Anwesenheit von geringen Neutralsalzmengen deutlich unterstützt zu werden (Hardy 1910).

Wir haben dies manchmal beim Serum bestätigt gefunden, wenn das Salz vor dem Erhitzen zugesetzt wurde. In der vorliegenden Mitteilung beschäftigen wir uns aber nur mit der Agglutination von vorher denaturierten Eiweißkörpern.

Der anscheinende Unterschied im Einfluß der Neutralsalze auf denaturiertes Serumeiweiß bzw. Eiklar ist deutlich aus den Ergebnissen der unten angegebenen Versuche (a) und (b) zu ersehen.

Pferdeserum.

Die Lösung von denaturiertem Pferdeserum wurde in der folgenden Weise hergestellt: 10 ccm verdünntes Serum (43 Proz.), 30 ccm Wasser und 8 ccm 0,01 normale Essigsäure, deren Zusatz die H^{+}-Konzentration der Lösung auf ca. 10^{-6} normal erhöhte, wurde eine halbe Stunde im Wasserbad auf 100° C erhitzt. Dadurch wurde eine milchige Flüssigkeit ohne sichtbare Teilchen erhalten. Diese Lösung wurde zwei Tage lang gegen Leitungswasser dialysiert und dann mit destilliertem Wasser so lange verdünnt, bis der Eiweißgehalt derselbe war, wie in den früheren Versuchen (siehe Tabelle XX – XXIV). Dieses Material agglutinierte rasch in der Kälte nach Zusatz einer kleinen angemessenen Säuremenge.

Die Salzwirkung auf die Agglutinierung wurde dann mit Hilfe des Vergleiches der Agglutinationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen

von Essigsäure bestimmt, sowohl bei Abwesenheit, als nach Hinzufügung wechselnder kleiner Mengen von Natriumchlorid und Ammonsulfat.

Die Agglutinationsgeschwindigkeit wurde durch die Zeit ausgedrückt, welche vom Moment der Hinzufügung des Salzes zu den verschiedenen Lösungen bis zum Erscheinen von mit freiem Auge sichtbaren Teilchen verfloß. Die reziproken Werte dieser in Minuten ausgedrückten Zeit wurden als Index der Agglutinierungsgeschwindigkeit verwendet. Die Experimente wurden, um die Agglutinierungsgeschwindigkeit zweckentsprechend bestimmen zu können, in einem Thermostaten bei 37° ausgeführt.

Die Ergebnisse von Experimenten mit 0,01, 0,1, 0,2 und 0,5 prozent. NaCl sind in Tabelle XXV, in welcher zum Vergleich die erste Kolonne die Ergebnisse eines Kontrollexperimentes ohne Salzzusatz enthält.

Man sieht, daß NaCl-Konzentrationen unter 0,1 Proz. ohne Wirkung sind; über diese Grenze hinaus wird die Agglutinationsgeschwindigkeit fortschreitend verlangsamt und auch das Aziditätsbereich, in welchem eine Agglutinierung stattfinden kann, wird vermindert (siehe Tab. XXV, Versuche mit 0,2 und 0,5 Proz. NaCl). Das nämliche Ergebnis ist in den fünf Kurven der Figur 11 dargestellt, wo die Agglutinationsgeschwindigkeit als Ordinate, die Essigsäuremenge als Abszisse aufgetragen ist. Diese Kurven zeigen sehr klar die Salzwirkung, indem zur Erreichung des Aziditätsoptimums der Agglutination mehr Säure erforderlich ist[1]); in anderen Worten, es wird Agglutination in Lösungen hervorgerufen, die sonst zu sauer sind, um Ausfällung zu bewirken.

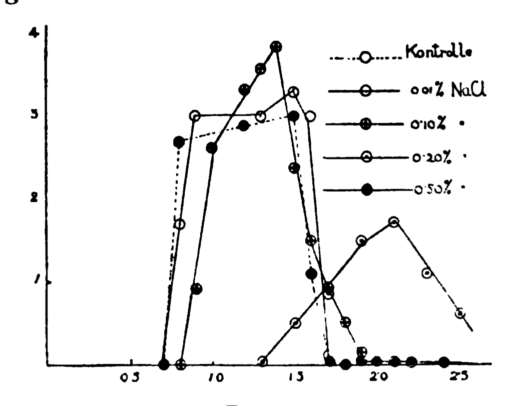


Fig. 11

Agglutinierung von denaturiertem, dialysiertem Pferdeserum (5,3 Proz.) nach Zusatz verschiedener NaCl-Konzentrationen, bei 37° C (siehe Tab. XXV).
Ordinate = Agglutinierungsgeschwindigkeit, ausgedrückt in reziproken Werten der Zeit (Minuten), welche bis zum Auftreten sichtbarer Teilchen erforderlich ist.
Abszisse = ccm von n/100 Essigsäure, die im Gesamtvolum von 8 ccm enthalten sind.

[1]) Siehe auch Sörensen und Jürgensen, l. c. 419.

Tabelle XXV

5 ccm einer dialysierten Lösung, die 5,3 Proz. Pferdeserum enthält, durch Zusatz von Wasser, Salz und Säure auf 8 ccm verdünnt. Temp. = 37° C.

Menge der zugesetzten n/100 Essigsäure oder äquivalent in ccm	Agglutinierungsgeschwindigkeit, gemessen mittels des reziproken Wertes von t, d. i. der Zeit, welche vom Beginn der Mischung bis zum Erscheinen deutlich sichtbarer Teilchen verfloß, wenn die NaCl-Konzentration betrug:				
	(0)	0,01 Proz. (0,0017 n)	0,10 Proz. (0,017 n)	0,20 Proz. (0,034 n)	0,50 Proz. (0,085 n)
	1/t	1/t	1/t	1/t	1/t
0,7	0	0	—	—	—
0,8	2,7	1,7	<0,03	—	—
0,9	—	3,0	0,92	—	—
1,0	—	—	2,63	—	—
1,1	—	—	—	—	—
1,2	2,9	—	3,33	—	—
1,3	—	3,0	3,57	0,03	—
1,4	—	—	3,85	—	—
1,5	3,0	3,3	2,38	0,5	—
1,6	1,09	3,0	1,49	—	—
1,7	0,04	0,1	0,92	0,85	—
1,8	0	—	0,50	—	0,07
1,9	—	—	0,15	1,49	0,05
2,0	—	—	—	—	0,04
2,1	—	—	—	1,72	0,03
2,2	—	—	—	—	0,02
2,3	—	—	—	1,09	—
2,4	—	—	—	—	<0,017
2,5	—	—	—	0,60	—

In Tabelle XXVI sind die Ergebnisse ähnlicher Versuche niedergelegt, die die Wirkung von Ammonsulfat in Konzentrationen von 0,1 bzw. 0,5 Proz. zeigen. Die Wirkung dieses Salzes ist die nämliche wie beim Natriumchlorid, mit der Ausnahme, daß die Hemmungswirkung auf die Agglutinierung stärker ist, indem sie schon bei einer Konzentration von 0,1 Proz. zum Ausdruck kommt. Auch die Tatsache, daß bei Gegenwart von Salzen das Agglutinationsoptimum bis zu einer größeren Säurekonzentration verschoben wurde, ist in diesem Fall gleichfalls viel deutlicher ausgeprägt.

In jenen Fällen, wo die Agglutinierung zu Beginn langsam war, war sie auch gewöhnlich unvollständig; die 0,5 Proz. Kochsalz oder Ammonsulfat enthaltenden Lösungen koagulierten wenigstens während der ganzen Dauer der Beobachtung niemals vollständig.

Tabelle XXVI
5 ccm einer dialysierten Lösung, die 5,3 Proz. Pferdeserum enthält, durch Zusatz von Wasser, Salz und Säure auf 8 ccm verdünnt.
Temp. = 37° C.

Menge der zugesetzten n/100 Essigsäure in ccm	Agglutinierungsgeschwindigkeit, gemessen mittels des reziproken Wertes von t, d. i. der Zeit, welche vom Beginn der Mischung bis zum Erscheinen deutlich sichtbarer Teilchen verfloß, wenn die Konzentration des $(NH_4)_2SO_4$ betrug: (0)	0,1 Proz. (0,015 n)	0,5 Proz. (0,076 n)
	1/t	1/t	1/t
0,6	1,09	—	—
0,7	5,88	<0,01	—
0,9	—	0,47	—
1,0	—	1,5	—
1,1	—	2,0	—
1,2	5,88	—	—
1,3	4,00	3,6	—
1,4	1,33	—	—
1,5	0,125	3,0	—
1,7	—	3,0	—
1,9	—	2,0	—
2,0	—	—	0,003
2,1	—	1,5	—
2,2	—	—	0,003
2,3	—	0,9	—
2,5	—	0,75	0,005
2,8	—	0,33	<0,003
3,0	—	—	—
3,2	—	0,10	—

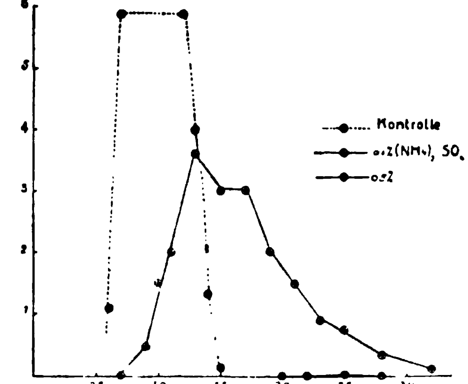


Fig. 12
Agglutinierung von denaturiertem, dialysiertem (5,3 Proz.) Pferdeserum, nach Zusatz wechselnder Konzentrationen von $(NH_4)_2SO_4$ bei 37° (siehe Tab. XXVI).
Ordinaten = Agglutinierungsgeschwindigkeit in reziproken Werten der Zeit, die bis zum Auftreten sichtbarer Teilchen erforderlich ist.
Abszisse = ccm von n/100 Essigsäure, die in dem Gesamtvolum von 8 ccm enthalten sind.

Eiklar.

Zur Verwendung gelangte eine milchige Lösung von denaturiertem Eiklar, ähnlich jener, welche für die Untersuchung der Wirkung von Säure auf die Agglutinierung verwendet wurde (siehe oben S. 104/105). 5 ccm denaturierten und verdünnten (1 : 32) Eiklars wurden durch Zusatz verschiedener Mengen von Säure, Salzlösung und Wasser auf 8 ccm aufgefüllt, so daß die Lösung ungefähr 0,2 Proz. Eiweiß enthielt. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, welche verschiedene Mengen von Essigsäure enthielten, sowie weitere ähnliche Reihen, welche außerdem noch 1 bzw. 2 Proz. NaCl als Zusatz erhielten (abgesehen von dem natürlichen Salzgehalt der Lösung).

Die Fällung erfolgte langsam und die Beendigung der Agglutination wurde bei den verschiedenen Mischungen nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur beobachtet.

Der Salzzusatz erwies sich als agglutinationsbefördernd und erweiterte das Aziditätsbereich, in welchem vollständige Agglutinierung erfolgte, stark nach der sauren Seite hin. Bei Abwesenheit von Salz zeigte sich, daß vollständige Agglutination nur bei Essigsäurekonzentrationen erfolgte, die zwischen 1,5 ccm und 5,0 ccm n/100 Essigsäurezusatz (oder einem Aequivalent dieser Menge) zu einem Gesamtvolumen von 8 ccm lagen. In Gegenwart von 1 Proz. NaCl erfolgte noch bis zu einem Zusatz von 3 ccm n/10 Essigsäure und in Gegenwart von 2 Proz. NaCl noch bis zu einem Zusatz von 16 ccm n/10 Essigsäure (bzw. einem Aequivalent dieser Menge) in demselben Gesamtvolum Agglutination.

Der Salzzusatz befördert auch in hohem Maße die Agglutinierung von reinem kristallinischem Eieralbumin. Eine dialysierte einprozentige Lösung desselben fällt beim Kochen nur dann vollständig aus, wenn die Reaktion sorgfältig eingestellt wird (siehe Tabelle XVIII). Eine einprozentige Lösung undialysierter Kristalle hingegen (hergestellt nach der Methode von Hopkins und Pinkus [1898]), welche 0,3 bis 0,4 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ enthält, koaguliert vollkommen innerhalb eines weiten Aziditätsbereiches (bei einer H^+-Konzentration von $10^{-3,1}$ n bis $10^{-7,4}$ n, siehe Tabelle VIII).

Die Wirkung des Ammonsulfats zeigt sich auch sehr schön in dem folgenden Versuche.

Eine dialysierte Lösung von Albuminkristallen, die von vornherein eine H^+-Konzentration von ca. 10^{-5} normal besaß, wurde mit verschiedenen kleinen Mengen von Ammonsulfat versetzt; die Albuminkonzentration betrug 1 Proz.; die erhaltenen Lösungen wurden durch 15 Minuten auf dem Wasserbad auf 100° erhitzt. Bei Abwesenheit von Salz wurde eine milchige Lösung erhalten, die ein partielles Koagulum enthielt.

Die Agglutination war bei 0,01 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ fast vollständig; bei Anwesenheit von 0,1 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ erfolgte vollständige Ausfällung und das Filtrat erwies sich als eiweißfrei.

Die anscheinend entgegengesetzte Wirkung, welche die Salze auf die Agglutination des Eiereiweiß bzw. des Serumeiweiß ausüben, könnte vielleicht auf irgendeiner Wirkung der Salze auf die Oberflächenspannung zwischen den kolloiden Teilchen und der Zwischenflüssigkeit beruhen, indem diese Spannung beim Serumeiweiß erniedrigt, beim Eiereiweiß dagegen erhöht werden könnte. Wir bemühten uns dies zu beweisen, indem wir versuchten, im ersteren Falle eine Salzadsorption durch das Kolloid nachzuweisen; wir fanden jedoch in keinem Falle eine Andeutung einer Adsorption.

Es schien daher wahrscheinlich, daß vergleichende Untersuchungen mit einer größeren Anzahl von Elektrolyten und deren sie zusammensetzenden Radikale einige Klarheit über die verschiedenartige Salzwirkung auf die Agglutination des Eier- und Serumeiweißes bringen könnten. Hardy (1900) wies darauf hin, daß die Lösung von denaturiertem Eiweiß eine befriedigende Analogie zu gewissen anorganischen kolloiden Lösungen zeigt, bei welcher die fällende Wirkung der Elektrolyte vollständiger erforscht worden war. Er zeigte, daß in sauren Lösungen die kolloiden Teilchen eine positive elektrische Ladung aufweisen und sich dem Anion des zugesetzten Elektrolyten gegenüber empfindlich erwiesen; die fällende Kraft desselben wurde mit seiner Wertigkeit verbunden. In ähnlicher Weise zeigen die negativ geladenen Teilchen der alkalischen Lösungen sich den Kationen gegenüber empfindlich.

Tabelle XXVII

5 ccm einer Suspension von denaturiertem verdünnten Eiklar im oder nahe dem isoelektrischen Punkte, durch Zusatz von Säure oder Alkali, Salzlösung und Wasser auf 10 ccm aufgefüllt.

+++ = Vollständige Agglutinierung. ++ = fast vollständige Agglutinierung. + = teilweise Agglutinierung.
+− = fast vollständige Dispersion. − = vollständige Dispersion, opalisierende Lösung.

Zugesetztes Salz	Konzentration in Normalitäten	Zahl der zugesetzten ccm von n/100 HCl (oder äquivalent)					Kein Säure- oder Alkalizusatz	Zahl der zugesetzten ccm von n/100 NaOH (oder äquivalent)	
		10	2	1	0,5	0,25		0,5	1,0
Kontrolle	...	−	+−	+	+	++	+++	−	−
NaCl	0,05	...	+	+	+++	...	+++	+	−
...	0,10	+	++	+++	+++	...	+++	+	−
Na_2SO_4	0,05	++	+++	+++	...	...	+++	+	−
$BaCl_2$	0,05	+	+	++	...	...	+++	+++	+++

Tabelle XXVIII

Dialysiertes Pferdeserum, verdünnt 1 : 10 und auf 90—100° C erhitzt; 5 ccm der milchigen Flüssigkeit mit Säure oder Alkali, Salzlösung und Wasser auf 10 ccm verdünnt.

Bezeichnung wie in Tab. XXVII

Versuch	Zugefügtes Salz	Konzentration in Normalitäten	Anzahl der zugesetzten ccm n/100 HCl (oder äquivalent)									1)	Anzahl der zugesetzten ccm n/100 NaOH (oder äquivalent)				
			10	5,0	3,0	2,0	1,5	1,0	0,75	0,5	0,25		1,0	2,0	3,0	5,0	10
1	Kontrolle	...	+	+	+	+	...	+	+++	+++	+	+	+	+	+	+	—
2	NaCl	0,01	...	...	...	...	+	+++	+++	+	...	...	...	...	...	...	—
3	„	0,05	...	...	+	+	...	+	...	+	...	...	...	...	...	...	...
4	Na_2SO_4	0,005	...	...	...	...	+	+++	+++	+	...	...	...	...	...	...	...
5	„	0,01	...	...	...	...	++	+++	++	+	...	...	...	...	...	...	...
6	„	0,05	...	+	+	+	...	+	...	...	...	...	...	...	...	...	+—
7	„	0,1	...	...	+	+	...	+	...	...	...	...	...	...	...	...	...
8	$BaCl_2$	0,005	...	...	...	+	...	++	+++	+++	...	+	+[2]	+[2]	...	...	...
9	„	0,01	...	...	...	...	...	...	++	++	...	...	...	...	...	...	...

1) Kein Alkali bzw. Säurezusatz.

2) Eher eine etwas bessere Agglutination als in den entsprechenden Röhren ohne Salz.

Die Versuche in Tabelle XXVII sind mit dem obigen in Uebereinstimmung.

Verdünntes Eiklar wurde filtriert, auf ca. 95° C in einem Wasserbad erhitzt, durch Ansäuerung ausgefällt, filtriert, die Salze mit Wasser herausgewaschen und mit Wasser zu einer feinen Suspension aufgeschüttelt, deren Reaktion die des isoelektrischen Punktes war oder in der Nähe desselben sich befand. 5 ccm dieser Eiweißsuspension wurden durch Zusatz von Säure oder Alkali, Salzlösungen und Wasser auf 10 ccm gebracht, und nun die Wirkung von Elektrolyten auf die Agglutination untersucht; zur Verwendung kamen Natrium- und Bariumchlorid und Natriumsulfat.

Der allgemeine Eindruck ist, daß das Salz die Koagulation unterstützt. Während bei den Natriumsalzen sich in saurer Lösung das Sulfat als wirksamer erweist, üben beide Salze in alkalischer nur eine schwache Wirkung aus, die in beiden Fällen gleich ist. Vergleicht man die Wirkung der beiden Chloride, so zeigt es sich, daß die Wirkung des Bariumsalzes in weitaus höherem Maße als das Natriumsalz in alkalischer Lösung fällend wirkt.

Aehnliche Versuche mit denaturiertem Serumeiweiß zeigt Tab. XXVIII. Das Material bestand aus dialysiertem Pferdeserum, dessen Reaktion nach dem Verdünnen und Erhitzen auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes gelegen war. Bei niederen Konzentrationen war die Salzwirkung genau analog jener beim Eierweiß; in Konzentrationen über 0,01 n verhinderten alle Salze die Agglutination.

Dieser Unterschied in der Wirkungsweise der Elektrolyte auf denaturierte Eier- und Serumproteine verschwindet sofort, wenn dreiwertige Anionen wie Zitrat verwendet werden. Natriumzitrat bewirkt in niederen Konzentrationen bei beiderlei Proteinen in saurer Lösung eine Agglutinierung der Teilchen, während bei weiterem Zusatz dieses Salzes neuerliche Lösung erfolgt. Das Salz wurde, um es vollständig neutral zu erhalten, durch Titration von Zitronensäure mit Natronlauge bestimmt, da sonst die Salzwirkung durch das Dazwischentreten der Reaktionswirkung der Lösung kompliziert wird.

In den in Tabelle XXIX dargestellten Ergebnissen bestand das verwendete Material in einer verdünnten Lösung von gekochter, dialysierter und nachher durch Verdünnung auf 0,1 Proz. Eiweiß gebrachten Eiklarlösung. Diese wurde dann leicht angesäuert, so daß die Eiweißteilchen dispergiert wurden. Bei Zusatz von Natriumzitrat erfolgte Agglutination, wenn die Salzkonzentration 0,0006 n betrug; bei weiterem Salzzusatz erfolgte bei einer Konzentration von 0,002 n bis 0,004 n neuerliche Dispersion der Eiweißteilchen, die nun, wie eine

nachfolgende Untersuchung ergab, eine entgegengesetzte Ladung als ursprünglich besaßen. Die dazu nötigen Konzentrationen betrugen beim Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat 0,1 bzw. 0,006 n. Eine höhere Grenze für die Dispersion konnte in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden; die Agglutination blieb vollkommen bis zu der Konzentration, in welcher die Ausfällung (Aussalzen) des Eiweißes begann.

Tabelle XXIX

Eine kolloide Lösung von denaturiertem Eiklar, das 0,114 Proz. Eiweiß enthielt, wurde durch Dispersion des dialysierten Materials mit kleinen Säure- (a) und Alkalimengen (b) erhalten; 5 ccm der milchigen Lösung mit Wasser und Salzlösung auf 10 ccm verdünnt.

a) Ursprüngliches Material durch Säure dispergiert.
+ = vollständige Agglutinierung. — = Dispergierung.

Eiweiß-konzentration Proz.	Zugesetztes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Agglutination	Salzkonzentration in Normalitäten, die nötig ist zur Bewirkung von Agglutinierung	Dispergierung
0,057	NaCl	0,06	—	0,10	...
		0,08	—		
		0,10	+		
		0,20	+		
		0,50	+		
0,057	Na_2SO_4	0,004	—	0,006	...
		0,006	+		
		0,01	+		
		0,03	+		
		0,05	+		
		0,5	+		
0,057	Na_3Cit (neutral)	[1]) 0,0002	—	0,0006	0,004
		0,0004	—		
		0,0006	+		
		0,0008	+		
		0,001	+		
		0,002	+		
		0,004	—		
		[2]) 0,006	—		

Eine ähnliche Erscheinung konnte beobachtet werden, wenn Salze mit mehrwertigen Kationen zur alkalischen Lösung zugesetzt wurden.

[1]) Teilchen positiv geladen, H^+-Konzentration = $10^{-3,59}$ n (2580×10^{-7} n).
[2]) Teilchen negativ geladen, H^+-Konzentration = $10^{-6,21}$ n ($6,10 \times 10^{-7}$ n).

Eine kolloide Lösung von denaturiertem Eiklar in alkalischer Lösung wurde durch Kalziumchlorid in einer Konzentration von 0,02 n agglutiniert; die Dispergierung hingegen begann bei 0,5 n. Obgleich Lanthannitrat sich, wie von einem Salz eines dreiwertigen Metalls erwartet werden konnte, als kräftig agglutinierendes Mittel erwies, bewirkte es doch innerhalb der verwendeten Grenzen keine neuerliche Dispersion (siehe Tabelle XXIX).

b) Ursprüngliches Material durch Alkali dispergiert.
+ = vollständige Agglutinierung. — = Dispergierung.

Eiweiß-konzentration Proz.	Zugesetztes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Agglutinierung	Salzkonzentration in Normalitäten, die nötig ist zur Bewirkung von	
				Agglutinierung	Dispergierung
0,057	NaCl	0,01	—	...	...
		0,5	—		
		1,0	—		
		2,5	—		
0,057	$CaCl_2$	0,01	—	0,02	0,5
		0,02	+		
		0,05	+		
		0,1	+		
		0,2	+		
		0,5	—		
		1,0	—		
0,057	$La(NO_3)_3$	0,0001	—	0,0002	...
		0,0002	+		
		0,001	+		
		0,01	+		
		0,05	+		
0,011	$CaCl_2$	0,001	—	0,03	0,5
		0,01	—		
		0,03	+		
		0,05	+		
		0,1	+		
		0,2	+		
		0,5	—		
		1,0	—		
0,011	$La(NO_3)_3$	0,00001	—	0,00005	...
		0,00005	+		
		0,0001	+		
		0,001	+		
		0,005	+		
		0,05	+		
		0,1	+		
		0,5	+		

Tabelle XXX

Dialysiertes Pferdeserum. a) Erhitzt in einer Lösung, die in 100 ccm 0,17 g Eiweiß und 1 ccm n/100 NaOH enthielt. b) Erhitzt in einer Lösung, die in 100 ccm 0,056 g Eiweiß und 7,7 ccm n/100 HCl enthielt. 2,5 ccm der obigen Lösung wurden durch Zusatz von Wasser und Salzlösung auf 5 ccm verdünnt.

	Eiweiß-konzentration Proz.	Zugefügtes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Agglutinierung[1]	Salzkonzentration, die nötig ist zur Bewirkung von Agglutinierung	Salzkonzentration, die nötig ist zur Bewirkung von Dispergierung	Zeichen der elektrischen Ladung der dispersen Teilchen
a)	0,085	$La(NO_3)_3$	0,00	—	0,00006	0,002	
			0,00005	—			
			0,00006	++			
			0,0001	++			
			0,0005	++			
			0,0008	++			
			0,001	+			
			0,002	—			
			0,005	—			+
	0,085	$CaCl_2$	0,005	—	0,008	0,02	
			0,008	+			
			0,01	++			...
			0,02	—			
			0,03	—			
	0,0085	$CaCl_2$	0,00	++	...	0,02	—
			0,005	++			
			0,01	++			
			0,015	++			
			0,02	—			0
			0,025	—			0
			0,03	—			0
b)	0,028	Na_3Cit	0,0001	—	0,0008	0,01	+
			0,0005	—			+
			0,0008	++			
			0,001	++			
			0,005	+			
			0,01	—			
			0,015	—			—
	0,028	Na_2SO_4	0,001	—	0,01	0,05	+
			0,005	—			+ (schwach)
			0,01	++			
			0,05	—			—

[1]) ++ = Agglutinierung, + = partielle Agglutination, — = Dispergierung.

Einige vergleichende Versuche über die dispergierende Kraft verschiedener Salze für Serumeiweiß und die Abhängigkeit derselben von der Wertigkeit finden sich in der Tabelle XXX angegeben. In saurer Lösung wurde das Eiweiß (0,028 Proz.) von Na_2SO_4 in einer Konzentration von 0,01 n gefällt und bei 0,05 n wieder in Lösung gebracht. Beim Natriumzitrat reduzierten sich diese Werte auf 0,0008 bzw. 0,01 n. Eine ähnliche Wirkung auf alkalische Dispersionen des nämlichen Proteins zeigten Salze mit zwei- und dreiwertigen Kationen; solche Dispersionen wurden von $CaCl_2$ und $La(NO_3)_3$ in den niedrigen Konzentrationen von 0,02 bzw. 0,002 n gelöst.

Der Unterschied in der Elektrolytwirkung in sauren oder alkalischen Lösungen auf denaturierte Serum- und Eierproteine ist demnach nur ein gradweiser. Für die Agglutination beider gibt es eine optimale Elektrolytkonzentration, die abnimmt, wenn die Wertigkeit steigt. Ein Ueberschreiten dieses Optimums verhindert die Agglutinierung und bewirkt in einigen Fällen eine Wiederlösung des Proteins. Bei den denaturierten Serumeiweißkörpern bewirkt Elektrolytüberschuß leicht eine Wiederlösung der Teilchen, während beim Eieralbumin dies nur unter dem Einfluß mehrwertiger Ionen erfolgt. F. G. Hopkins und H. Savory (1911) hatten es bei ihrer Untersuchung über die Bence-Jones'schen Eiweißkörper allem Anschein nach mit einer ähnlichen Erscheinung zu tun. Sie schrieben die Instabilität des Hitzekoagulums einer außerordentlichen Empfindlichkeit gegenüber der Anwesenheit von Elektrolyten zu, deren „lösende" Kraft besonders dann ausgeprägt war, wenn sie aus mehrwertigen Ionen zusammengesetzt waren.

Beziehung des Salzeinflusses auf die Agglutination zu seiner Wirkung auf die Wasserstoffionenkonzentration.

Wir haben bereits (S. 89) die Aufmerksamkeit auf die Schlußfolgerungen von W. B. Hardy (1905) und Wo. Pauli und H. Handovsky (1908) gelenkt, daß die Azidität der Eiweißlösungen durch Zusatz von Neutralsalz vergrößert wird. Sie kamen aber bei ihren Versuchen mit Indikatoren zu irrtümlichen Resultaten, da die Verwendung von Indikatoren sich bei Anwesenheit von Eiweiß und Salz als unzuverlässig erwiesen hatte. (Michaelis und Rona [1909, I], Sörensen [1909].)

Unsere eigenen Versuche über diesen Gegenstand (1911, 21, und 1912, II, 280) haben gezeigt, daß

1. die Wasserstoffionenkonzentration (welche elektrometrisch bestimmt wurde), von schwach sauren Eiweißlösungen durch Salzzusatz

eine Herabsetzung erfährt, deren Ausmaß von der Wertigkeit des Anions abhängt;

2. daß in alkalischen Eiweißlösungen eine ganz ähnliche Reduktion der Hydroxylionenkonzentration stattfindet, deren Größe von der Wertigkeit des Kations abhängig ist.

Diese Erscheinungen zeigten sich sowohl bei Lösungen von denaturiertem Eiweiß (siehe unten S. 90/91, Tabelle XIII) als auch bei solchen von nativem Eiweiß.

Die Reaktionsänderung von Eiweißlösungen durch Neutralsalz kommt möglicherweise auf zweierlei Art zustande. Dieselbe Erscheinung[1]) zeigt sich bei Aminosäuren, z. B. beim Glykokoll, wo Salzzusatz die Azidität einer verdünnte Salzsäure enthaltenden Lösung herabsetzt. In diesem Falle entsteht eine chemische Verbindung zwischen der Aminosäure und dem Salz; definierte kristallisierte Verbindungen scheinen von P. Pfeiffer und J. Modelski (1912) dargestellt worden zu sein. Ein Teil der eben beschriebenen Wirkung beruht vielleicht auf der verminderten Hydrolyse des Eiweißsäure- bzw. Eiweißalkalisalzes nach Vereinigung des Eiweißes und des Elektrolyten. Die stärkere Wirkungsweise von zwei- und dreiwertigen Ionen erhält jedoch durch eine derartige Hypothese keine Erklärung.

Einige Analogie hierzu bieten die Beobachtungen von W. R. Whitney und J. E. Ober (1902), welche zeigten, daß beim Ausfällen eines negativen Kolloides, nämlich des Arsentrisulfides, mit Bariumchlorid Salzsäure auftrat und Barium von dem Niederschlag mitgerissen wurde. H. Freundlich (1909) hatte gleichfalls gezeigt, daß bei der Adsorption elektropositiver Farbstoffe durch zwei negative Dispersoide, Holzkohle und Arsentrisulfid, die Wasserstoffionenkonzentration im Dispersionsmittel steigt.

Für eine angemessene Erklärung des ganzen Vorganges würde es vor allem nötig sein, etwas über die Ursache der ursprünglichen Ladung der kolloiden Teilchen zu wissen. Die Verhältnisse bei den anorganischen Kolloiden sind bis jetzt noch dunkel[2]) und obgleich

---

[1]) Herr Kollege Dr. Atkin hatte die Freundlichkeit, H^+-Konzentrationsbestimmungen von Glykokoll-Lösungen + kleine Salzsäuremengen mit und ohne NaCl-Zusatz durchzuführen.

[2]) H. Freundlich betrachtet die elektrische Ladung anorganischer Kolloide durch Spuren von Elektrolyten bedingt, welche bei der Herstellung in Lösung gelangen. So schreibt er die negative Ladung des As_2S_3-Sols der Anwesenheit von Spuren von H_2S zu; er betrachtet hierbei die S-Ionen als enger an die kolloiden Teilchen gebunden, während die H^+-Ionen sich freier in der Nachbarschaft befinden.

Tabelle XXXI

Eine verdünnte Lösung von Eiklar wird filtriert, erhitzt, durch Säurezusatz gefällt, der Niederschlag, um die Salze zu entfernen, gewaschen und mit Wasser zu einer feinen Suspension aufgeschüttelt; 5 ccm der Lösung auf 10 ccm durch Zusatz von Säure, Alkali, Salzlösung und Wasser verdünnt.

Versuch	Zugesetztes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Anzahl der zuges. ccm n/100 HCl (oder äquivalent) im Gesamtvolum von 10 ccm	Anzahl der zuges. ccm n/100 NaOH (oder äquivalent) im Gesamtvolum von 10 ccm	Wasserstoffionenkonzentration in Normalitäten	Grad der Agglutinierung
1	—	—	—	0,5	$10^{-7,39}$ n ($0,405 \times 10^{-7}$ n)	dispergiert
2	—	—	—	0,25	$10^{-6,75}$ n ($1,77 \times 10^{-7}$ n)	"
3	—	—	—	0,17	$10^{-6,53}$ n ($3,0 \times 10^{-7}$ n)	"
4	—	—	0,00	0,00	$10^{-5,54}$ n ($28,9 \times 10^{-7}$ n)	agglutiniert
5	—	—	0,08	—	$10^{-4,03}$ n (934×10^{-7} n)	fast vollständig agglutiniert
6	—	—	0,17	—	$10^{-3,89}$ n (1280×10^{-7} n)	schwach agglutiniert
7	—	—	0,25	—	$10^{-3,69}$ n (2033×10^{-7} n)	dispergiert
8	—	—	0,50	—	$10^{-3,28}$ n (5190×10^{-7} n)	"
9	—	—	1,0	—	$10^{-3,19}$ n (6460×10^{-7} n)	"
10	Na_2SO_4	0,005	0,5	—	$10^{-4,13}$ n (736×10^{-7} n)	agglutiniert
11	"	"	0,75	—	$10^{-3,85}$ n (1407×10^{-7} n)	fast vollkommen agglutiniert
12	"	"	1,0	—	—	fast vollkommen dispergiert
13	"	0,05	—	0,17	$10^{-6,78}$ n ($1,6 \times 10^{-7}$ n)	fast vollkommen agglutiniert
14	"	"	—	0,25	$10^{-6,47}$ n ($3,4 \times 10^{-7}$ n)	fast vollkommen agglutiniert
15	"	"	1,0	—	$10^{-4,00}$ n (1000×10^{-7} n)	agglutiniert
16	"	"	5,0	—	$10^{-2,70}$ n (20000×10^{-7} n)	"
17	$BaCl_2$	0,005	—	0,5	$10^{-7,064}$ n ($0,86 \times 10^{-7}$ n)	"

uns die amphotere Natur des Eiweißmoleküls eine Handhabe gibt, die ursprüngliche Ladung des Eiweißes zu erklären, finden wir keinen Anhaltspunkt, den Einfluß der Elektrolyte auf die Reaktion der Lösung oder die Agglutination der Teilchen zu erklären. Nach unseren Versuchen scheint es, daß wir es hier mit Erscheinungen zu tun haben, die an der Grenze zwischen ionischer Dissoziation und spezifischer Adsorption von Ionen seitens einer Oberfläche liegen.

Tabelle XXXII

Dialysiertes Pferdeserum, verdünnt 1:10, erhitzt auf 95° C. 5 ccm der milchigen Flüssigkeit werden durch Zusatz von Säure oder Alkali, Wasser, Salzlösung auf 10 ccm verdünnt.

Versuch	Zugefügtes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Anzahl der zugesetzten ccm n/100 HCl (oder äquiv.)	Wasserstoffionenkonzentration in Normalitäten	Grad der Agglutinierung
1	—	—	0	$10^{-7,08}$ n ($0,83 \times 10^{-7}$ n)	dispergiert
2	—	—	0,5	$10^{-6,36}$ n ($4,35 \times 10^{-7}$ n)	"
3	—	—	0,6	$10^{-6,03}$ n ($8,22 \times 10^{-7}$ n)	vollständige Agglutinierung
4	—	—	0,75	$10^{-5,51}$ n ($30,7 \times 10^{-7}$ n)	"
5	—	—	0,85	$10^{-4,54}$ n (287×10^{-7} n)	dispergiert
6	—	—	1,0	$10^{-4,09}$ n (803×10^{-7} n)	"
7	Na_2SO_4	0,005	0,5	$10^{-6,56}$ n ($2,77 \times 10^{-7}$ n)	"
8	"	"	1,0	$10^{-5,20}$ n ($63,5 \times 10^{-7}$ n)	vollständige Agglutinierung
9	"	0,05	0	$10^{-7,00}$ n ($1,00 \times 10^{-7}$ n)	dispergiert
10	"	"	0,5	$10^{-6,42}$ n ($3,81 \times 10^{-7}$ n)	"
11	"	"	1,0	$10^{-5,51}$ n ($30,6 \times 10^{-7}$ n)	"

Es entsteht die Frage, inwieweit die agglutinationshemmende oder -fördernde Wirkung der Elektrolyte, wie sie im vorhergegangenen Abschnitt geschildert wurde, durch ihre Wirkung auf die Reaktion (d. h. Azidität bzw. Basizität) erklärt werden kann. Es ist ja klar,

daß eine Lösung, deren Wasserstoffionenkonzentration ein wenig größer oder ein wenig kleiner ist als jene, die für die vollständige Ausfällung alles vorhandenen denaturierten Eiweißes erforderlich ist, durch Zusatz von Neutralsalz auf den für die Agglutinierung angemessenen Aziditätsgrad gebracht werden kann. Es wurde daher eine Reihe von Versuchen, ähnlich den oben beschriebenen, mit denaturiertem Eier- und Serumeiweiß ausgeführt und die Wasserstoffionenkonzentration sowohl vor als nach dem Zusatz von verschiedenen Salzen bestimmt.

Eiklar. Die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mit denaturiertem Eiklar sind in Tabelle XXXI dargestellt. Das verwendete Material war das nämliche wie oben (Tabelle XXVII) und seine Reaktion lag im oder nahe beim isoelektrischen Punkte. Bei Abwesenheit von Salz lag die Agglutinierungszone zwischen einer H^+-Ionenkonzentration von 3 bis 900×10^{-7} normal. Zusatz von Na_2SO_4 in einer Konzentration von 0,005 und 0,05 n erweiterte dieses Fällungsbereich auf der sauren Seite bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration von 1400 bzw. 20000×10^{-7}. Gleichzeitig verminderte die Salzanwesenheit in hohem Grade die vor dem Zusatz vorhandene Wasserstoffionenkonzentration. In ähnlicher Weise erniedrigte Zusatz von 0,005 n Bariumchlorid die OH^--Ionenkonzentration und erweiterte das auf der alkalischen Seite gelegene Agglutinationsbereich.

Pferdeserum. Die Wirkung des Natriumsulfates auf die Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen, die Teilchen von denaturiertem Serumeiweis enthalten, ist ähnlich dem, was für das Eiereiweiß gilt; in niederen Konzentrationen wird die Agglutination in saurer Lösung gefördert (Versuch 8, Tab. XXXII). Beträgt aber die Salzkonzentration 0,05 n, so wird die Agglutinierung verhindert, *selbst wenn die Wasserstoffionenkonzentration gleich der optimalen Azidität für Ausfällung in Abwesenheit der Salze ist* (Versuch 2 und 4, Tab. XXXII).

Was immer auch nun die Natur des dieser Erscheinung zugrundeliegenden Vorganges sein mag, so ist doch sicher, daß die durch Elektrolyte bewirkte Reaktionsänderung außerstande ist, den Einfluß der letzteren auf die Agglutinierung zu erklären.

Die Erklärung der agglutinierenden und lösenden Elcktrolytwirkung.

Auf den ersten Blick erscheint es verwirrend, daß eine kolloide Lösung von denaturiertem Serum bei einer gewissen Elektrolytkonzentration zerstört wird und daß bei weiterem Zusatz des nämlichen

Salzes eine neuerliche Dispersion erfolgt. Die Fällung der anorganischen Kolloide durch Elektrolyte beruht anscheinend auf Entladung ihrer Teilchen, zufolge der Adsorption der entgegengesetzt geladenen Ionen des Elektrolyten von diesen Teilchen. S. E. Linder und H. Picton (1895) fanden, daß bei Ausfällung der negativ geladenen Teilchen des kolloiden Arsentrisulfides durch Bariumchlorid sich Barium in dem Niederschlag des Sulfides vorfindet. W. R. Whitney und J. E. Ober (1902) bestätigten die Beobachtung von Linder und Picton und zeigten, daß eine genau äquivalente Chlormenge in der Lösung zurückblieb, die der freien Säure entsprach, so daß die Reaktion der Lösung deutlich verändert wurde. Lewis (1909) konnte zeigen, daß bei einer Petroleumemulsion, die mit Bariumchlorid gefällt wurde, das Barium von den Oelteilchen absorbiert wurde. In allen diesen Fällen ist die Agglutination mit einer Entladung der Teilchen verbunden.

Geht die Ionenadsorption aber so weit, daß mehr Ionen adsorbiert werden, als nötig sind, um eine Entladung zu bewirken, so nehmen die Teilchen die entgegengesetzte Ladung an und erfahren die entsprechende Verringerung der Oberflächenspannung. Die Teilchen stoßen einander dann ab und es erfolgt von neuem Dispersion. Daß dies tatsächlich der Fall ist, wurde von E. F. Burton (1909) gezeigt, der nachwies, daß die positiv geladenen, kolloiden Kupferteilchen nach Zusatz eines Ueberschusses von Kaliumphosphat zur Anode wandern. Nach dieser Analogie könnte man z. B. das Verhalten von saurem Eiereiweiß gegenüber Natriumzitrat in der Weise erklären, daß die negativen Anionen in minimalen Konzentrationen imstande sind, die positiven Eiweißteilchen zu entladen; vergrößert man die Konzentration des Zitrats, so wird das anfänglich entladene Eiweißteilchen zufolge der mächtigen Wirkung des dreiwertigen Anions wieder geladen, aber mit der entgegengesetzten Ladung als vorhin[1]). Der Unterschied zwischen denaturiertem Serum und Eiereiweiß wäre demnach kein wesentlicher, sondern nur ein gradweiser. Die dispersen Teilchen des letzteren werden wohl leichter entladen, aber nur schwer überladen; beim ersteren hingegen ist die Tendenz, überladen zu werden so groß, daß elektrisch neutrale Teilchen bei Anwesenheit schon geringer Konzentration von

[1]) Die Beobachtungen von G. Mines (1912) gehören derselben Kategorie an; er zeigte, daß die roten Blutkörperchen von Scyllium canicula durch niedere Konzentration von Ceriumchlorid agglutiniert und bei Erhöhung der Konzentration neuerlich dispergiert werden, wobei die Zellen sich im entgegengesetzten Sinne aufladen.

Elektrolyten, besonders wenn diese aus mehrwertigen Ionen bestehen, sehr schwer erhalten werden können.

Die kolloiden Teilchen der Eiweißkörper scheinen außerordentlich empfindlich gegenüber der Einwirkung von Elektrolyten zu sein und eine ganz besondere Tendenz zu besitzen, Ionen zu adsorbieren. Um diese Hypothese zu prüfen, war es notwendig, die elektrische Ladung der Eiweißteilchen vor und nach der Dispersion durch Salze zu vergleichen. Die Richtung der Wanderung im elektrischen Felde wurde im Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung beobachtet. Zu diesem Zwecke soll die Dispersion nicht zu groß sein, da die Teilchen sonst im Ultramikroskop unsichtbar werden. Die Flüssigkeit wurde in einem flachen Glaskästchen, welches sich auf dem Objektträger eines Mikroskops befand, untergebracht (Fig. 13). Die Längsseiten dieses Behälters

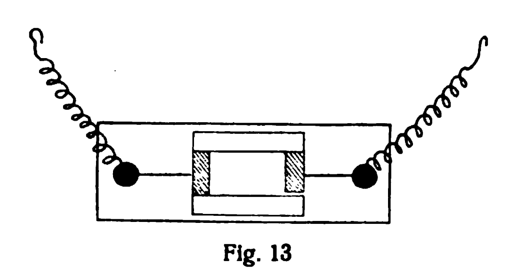


Fig. 13

wurden von zwei Deckglasstreifen von 0,3 mm Dicke gebildet, die mit Kanadabalsam auf ihrer Unterlage befestigt waren. Die Querseiten bestanden aus zwei Platinblättchen, die von der nämlichen Dicke und in ähnlicher Weise auf dem Objektträger befestigt waren wie die Seitenteile. Die Decke des Kästchens bildete ein dickes Deckgläschen. Eines der Platinstücke war etwas kürzer als das andere, so daß ein Kanal entstand, durch welchen die überschüssige Flüssigkeit nach Auflegen des Deckgläschens ablaufen konnte. An jedem Platinplättchen war eine Spirale von Platindraht angeschweißt, welche dazu dient, den von den Akkumulatoren kommenden Strom zuzuleiten. Der Abstand der beiden Elektroden betrug 2 cm und die verwendete Stromspannung 8 Volt. Um bei dieser Methode die störende Wirkung der Elektrolyse hintanzuhalten, ist es von wesentlicher Bedeutung, daß der Strom nur auf kurze Zeit während der Beobachtung geschlossen wird. Der Strom wird dann umgekehrt und die Beobachtung wiederholt. Wünscht man die Geschwindigkeit der Bewegung zu verfolgen, so kann dies mit Hilfe eines Okularmikrometers geschehen, das vorher für die spezielle verwendete optische Kombination geeicht wurde.

Die Dispersion muß sehr verdünnt sein, sonst werden zu viel Teilchen sich im Gesichtsfeld befinden.

Bei Verwendung dieser Methode müssen die beobachteten Teilchen in einiger Entfernung von der Oberfläche des Deckgläschens oder des Objektträgers sich befinden, da in der Nachbarschaft der Glaswände unter dem Einfluß der elektrischen Endosmose eine Flüssigkeitsbewegung erfolgt, welche natürlich die Teilchen mit sich reißt. Bei dem von uns verwendeten elektrischen Feld von 4 Volt pro cm beschränkt sich dieser Effekt auf eine Tiefe von 0,05 mm von jeder Oberfläche aus gerechnet. Eine andere Einschränkung ist dadurch gegeben, daß, wenn die Elektrolytkonzentration über einen bestimmten Wert wächst, an den Elektroden Gasblasen aufsteigen, welche Bewegungen der Teilchen verursachen. Das Bereich der Elektrolytkonzentration, innerhalb welchem es noch möglich ist, ohne Gasblasenbildung zu arbeiten, kann aber durch Ueberziehen der Elektroden mit Platinmohr noch beträchtlich erweitert werden.

Aus Tabelle XXX ist zu ersehen, daß beim Serum die in saurer Lösung durch Natriumzitrat und Natriumsulfat bewirkte Dispergierung von einem Vorzeichenwechsel der Teilchenladungen vom positiven zum negativen begleitet ist. Daß diese Wirkung unabhängig von der Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration ist, zeigt Tabelle XXXIII, wo Teilchen denaturierten Serumeiweißes, welche durch Na_2SO_4 in Lösung gebracht wurden, negativ geladen erscheinen, obgleich die Reaktion der Lösung auf der sauren Seite des ursprünglichen isoelektrischen Punktes liegt.

In alkalischer Lösung wurden die negativ geladenen dispersen Teilchen durch $CaCl_2$ und durch $La(NO_3)_3$ agglutiniert und bei weiterem Zusatz dispergiert; jedoch konnte nur in letzterem Falle das Vorhandensein einer positiven Teilchenladung nachgewiesen werden. Die mittels $CaCl_2$ enthaltende kolloide Lösung ist schwierig zu erklären, da es uns nicht möglich war, die Existenz irgendeiner Ladung der dispersen Teilchen nachzuweisen (vgl. Tabelle XXX). Die Lösung von denaturiertem Eiereiweiß durch $CaCl_2$ ist gleichfalls anormal, in Hinsicht darauf, daß mit $La(NO_3)_3$ keine Dispergierung erhalten werden konnte, das ja nach allen Analogien zu schließen, die stärkere Wirkung haben sollte. Bei der Dispersion durch $CaCl_2$ war die hierzu erforderliche Elektrolytkonzentration zu groß, um irgendeine befriedigende Beobachtung der elektrischen Ladung zu gestatten. Für den Fall des Eiereiweißes und Natriumzitrates konnte doch eine Umkehr der Ladung nachgewiesen werden. Die Teilchen wurden vorher

in saurer Lösung dispergiert, wobei ihre Ladung eine positive war; Zusatz von Natriumzitrat bewirkte zunächst Fällung; bei Erhöhung der Salzkonzentration erfolgte abermalige Dispergierung der Teilchen, die sich dann als negativ geladen erwiesen (vgl. Tabelle XXIX).

Tabelle XXXIII

Einfluß von Na_2SO_4 auf die Ladung und Agglutination der Teilchen des denaturierten Serumeiweißes und auf die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Versuch	Zugesetztes Salz	Salzkonzentration in Normalitäten	Anzahl der im Gesamtvolum von 10 ccm enthaltenen ccm n/100HCl (oder äquiv.)	H^+-Ionenkonzentration in Normalitäten	Vorzeichen der Teilchenladung	Grad der Agglutination
1	—	—	0,1	$10^{-6,42}$ n ($3,77 \times 10^{-7}$ n)	...	teilweise Agglutination
2	—	—	0,15	$10^{-6,23}$ n ($5,86 \times 10^{-7}$ n)	...	fast vollständige Agglutination
3	—	—	0,20	$10^{-4,51}$ n (310×10^{-7} n)	...	vollständige Agglutination
4	—	—	0,50	...	+	dispergiert
5	—	—	0,70	$10^{-3,24}$ n (5780×10^{-7} n)	+	"
6	Na_2SO_4	0,03	0,30	$10^{-5,45}$ n (352×10^{-7} n)	...	fast vollständige Agglutihation
7	"	0,07	0,70	$10^{-4,01}$ n (970×10^{-7} n)	—	dispergiert

Worin die Ursache dieser Extratendenz, die Teilchen von Serumeiweiß zu überladen, liegt, konnten wir nicht bestimmen. Es ist möglich, daß die Ladung der Teilchen gering ist und daher leicht ein Ueberausgleich erfolgt, oder daß nur eine geringe Ladung nötig ist, die dispersen Teilchen voneinander getrennt zu halten. Anderseits könnte auch die Fähigkeit, Ionen zu adsorbieren, beim Serumeiweiß größer als beim Eiereiweiß sein.

Die Empfindlichkeit der Agglutinierung kleinen Aenderungen in Reaktion und Salzgehalt gegenüber erklärt es, warum es so schwierig ist, das Serumalbumin durch Erhitzen gänzlich aus seiner Lösung zu entfernen. Es ist praktisch undurchführbar, die Reaktion so zu regulieren, daß das ganze Eiweiß ausfällt. Das Auffinden von mehr oder weniger nichtkoaguliertem Serum in derartigen Lösungen durch

C. Chabrié (1891) und W. D. Howell (1906) kann ohne Zweifel in dieser Weise erklärt werden.

c) Einfluß der Temperatur.

Pferdeserum. Es kam dieselbe Lösung von denaturiertem Serum wie bei den Versuchen zur Erforschung der Salzwirkungen (vgl. Tabelle XXV und XXVI) zur Anwendung. Als geeignetes Untersuchungsmaterial, d. h. ein solches, welches bei Zimmertemperatur nicht agglutinierte, sondern erst bei einer höheren Temperatur, so daß die Geschwindigkeit bequem untersucht werden konnte, hat sich das folgende erwiesen: eine 3,3 prozentige Suspension von denaturiertem, dialysiertem Pferdeserum, welche in 100 ccm beim Versuch 1 3,7 ccm n/10 Essigsäure und 1 g NaCl, beim Versuch 2 4,4 ccm n/10 Essigsäure und 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ enthielt. Die mit diesen Mischungen gefüllten Röhren wurden im Thermostaten verschiedenen konstanten Temperaturen ausgesetzt und nun die Denaturierungsgeschwindigkeit mittels Beobachtungen der Zeiten bestimmt, die bis zum Erscheinen sichtbarer Teilchen verflossen.

Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 finden sich in Tabelle XXXIV und XXXV zusammengestellt und zeigen, daß eine kritische Temperatur existiert, unterhalb welcher keine oder eine so langsame Agglutination stattfindet, daß sie für unsere Zwecke vernachlässigt werden kann. Unmittelbar über diesen Punkt übt die Temperatur eine sehr große Wirkung auf die Agglutinationsgeschwindigkeit aus; bei weiterem Ansteigen der Temperatur wird der Einfluß einer bestimmten Temperaturerhöhung allmählich geringer und geringer, bis bei einer vom kritischen Punkte weit entfernten Temperatur (um 30 bis 40° C) die Wirkung eine konstante wird und der Temperaturkoeffizient bei einem Werte von 2,5 pro 10° stehen bleibt. Dies ist graphisch in Fig. 14 dargestellt, wo die Logarithmen[1]) der Agglutinierungsgeschwindigkeit (gemessen durch die reziproken Werte der Zeit in Minuten, die bis zum Auftreten sichtbarer Teilchen verfloß) als Funktionen der Temperatur aufgetragen sind. In der Nähe des kritischen Punktes steigen die Kurven (a = Versuch 1, b = Versuch 2) steil an; über 60° C zeigen die Kurven das Bestreben, sich einer geraden Linie zu nähern, ein Zeichen, daß die Temperaturwirkung an diesem Punkte eine beständige wird.

[1]) Es wurden deshalb die Logarithmen verwendet, da die Wirkung in der Gegend des kritischen Punktes so stark ist, daß die Zahlen nur auf einen kleinen Maßstab gesetzt werden konnten.

Tabelle XXXIV

Versuch 1. Suspension von 3,3 prozentigem denaturierten und dialysierten Serum, welche in 100 ccm 3,7 ccm n/10 Essigsäure und 1 Proz. NaCl enthält.

Temp. °C	Zeit, welche bis zum Sichtbarwerden der Teilchen verfließt in Minuten = t	Agglutinierungsgeschwindigkeit gemessen durch $^1/t$	Erhöhung der Agglutinierungsgeschwindigkeit für einen Temperaturanstieg von 10° C
43	780	0,001	...
45	390	0,003	
47	180	0,006	...
51	36	0,03	
61	6	0,17	... 3,7
71	1,62	0,61	... 2,5
81	0,65	1,54	... 2,6
91	0,25	4,0	

Tabelle XXXV

Versuch 2. Suspension von 3,3 prozentigem denaturierten und dialysierten Serum, welches in 100 ccm 4,4 ccm n/10 Essigsäure und 0,5 Proz. $(NH_2)_4SO_4$ enthält.

Temp. °C	Zeit, welche bis zum Sichtbarwerden der Teilchen verfließt in Minuten = t	Agglutinierungsgeschwindigkeit gemessen durch $^1/t$	Erhöhung der Agglutinierungsgeschwindigkeit für einen Temperaturanstieg von 10° C
37	>360 und <1020	...	...
40	67	0,015	
43	14	0,071	...
50	4,2	0,23	
60	0,58	1,72	
63,5	0,33	3,00	... 2,3
70	0,25	4,00	... 2,0
80	0,125	8,00	

Da kein Grund zur Annahme vorhanden ist, daß die Temperatur sowohl die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Teilchen, wie die Ladung der Teilchen erheblich modifiziert, so scheint uns die folgende Erklärung diesen Tatsachen gerecht zu werden. Die Ober-

flächenenergie, welche zur Aggregation führt, kommt erst zur Geltung, wenn die Teilchen nahe nebeneinander zu stehen kommen. In diese notwendige enge Beziehung zueinander werden die Teilchen entweder durch ihre eigene Bewegung oder die Bewegung der Flüssigkeit gebracht. Von diesen Faktoren ist aber der erste, die Brown'sche Bewegung, bei solchen kleinen Teilchen wohl der wichtigste. Wenn die Teilchen eine elektrische Ladung führen, so wird die Geschwindigkeit ihrer Bewegung herabgesetzt, sobald sie in das Wirkungsbereich der abstoßenden

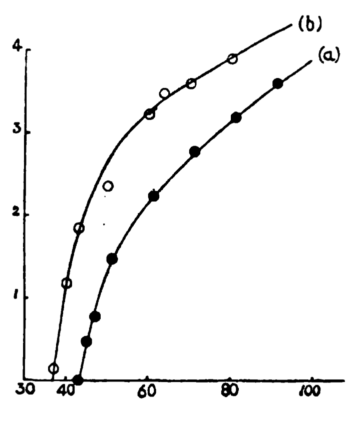


Fig. 14

Wirkung der Temperatur auf die Agglutinierung von denaturiertem, verdünnten (3,3 Proz.) Serum, welches enthält: a) 1,0 g NaCl und 3,7 ccm n/10 Essigsäure in 100 ccm. b) 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ und 4,4 ccm n/10 Essigsäure in 100 ccm. Ordinate = $\log_{10}$ (Agglutinationsgeschwindigkeit $\times 10^8$) (vgl. Tab. XXXIV u. XXXV). Abszisse = Temperatur in Zentigraden.

elektrischen Kräfte kommen; wenn das Kraftmoment nicht derart ist, daß diese Abstoßung überwunden werden kann, so kommen die Teilchen niemals so nahe aneinander, als daß sich eine Wirkung der Oberflächenenergie äußern könnte. Von diesem Gesichtspunkte aus gibt es eine für die Agglutinierung erforderliche „kritische Geschwindigkeit", und da die Geschwindigkeit der Teilchen eine Funktion der Temperatur ist, so ist hiermit eine Erklärung für die oben erwähnte kritische Temperatur gegeben, unter welcher keine Agglutinierung stattfindet.

Den hohen Temperaturkoeffizienten gerade in der Nähe der kritischen Temperatur und die darauffolgende Abnahme der Temperaturwirkung erklären wir in der folgenden Weise: Wir nehmen an, daß

der Grad der inneren Energie, die die Eiweißteilchen besitzen, unter denselben in der Weise verteilt ist, als es in Fig. 15 dargestellt ist; diese Kurve stellt die normale Häufigkeitskurve dar. Wir nehmen an, die Kurve I drücke die Verteilung des Kraftmomentes unter den Teilchen bei einer Temperatur t_1 aus; wenn A und B irgend zwei Werte dieser inneren Energien ausdrücken, so stellt das Volum des Flächenstückes Aa bB verglichen mit der von Kurve und Grundlinie gebildeten Fläche das Verhältnis der Teilchen vor, deren Energie größer als A und kleiner als B ist. Wenn nun C das kritische Moment darstellt, welches die Geschwindigkeit genügend erhöht, um die Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen zu überwinden, so sehen wir, daß bei der Temperatur t_1 die betreffende Lösung praktisch keine Teilchen besitzt, die diese erforderliche Energie besitzen. Eine Agglutinierung findet daher nur mit äußerster Langsamkeit statt.

Steigt aber die Temperatur, so vergrößert sich der mittlere Wert der Teilchenenergie und die Verteilungskurve verschiebt sich, ohne ihre Form zu ändern, nach rechts. Nehmen wir an, daß Kurve II die Häufigkeitskurve bei einer höheren Temperatur t_2 sei. Bei dieser Temperatur ist die Anzahl N der Teilchen, deren Geschwindigkeit größer als die kritische ist und die uns durch das Flächenstück CcD angezeigt wird, ziemlich bedeutend und die Agglutinierung kann eintreten.

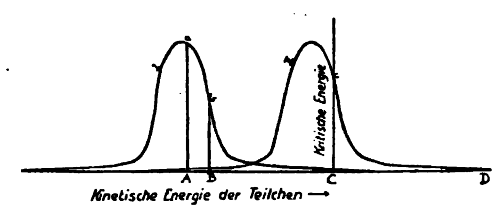


Fig. 15

Darstellung der Verteilung der kinetischen Energie unter den Eiweißteilchen in kolloider Lösung bei verschiedenen Temperaturen.
Ordinate = Anzahl der Teilchen, welche die der Abszisse entsprechenden Werte von kinetischer Energie aufweisen.

Ein weiterer Temperaturanstieg von diesem Punkte aufwärts verursacht ein unverhältnismäßiges Anwachsen des Wertes von N, da schon eine geringe Temperaturzunahme, welche eine geringe Verschiebung der ganzen Kurve nach rechts bedingt, eine relativ große Aenderung des Flächenstückes CcD, das uns den Wert N vorstellt, bewirkt. In der Temperaturzone, die unmittelbar über dem kritischen Punkte liegt, erscheint daher die Wirkung der Temperatur stark erhöht.

Bei noch höheren Temperaturen hingegen, wo der Gipfel der Kurve die Normale C schon passiert hat, besitzt die Mehrzahl der Teilchen schon ein höheres Moment als das kritische, bis schließlich bei Temperaturen, wo alle Teilchen eine Geschwindigkeit besitzen, die größer als die „kritische Geschwindigkeit" ist, die Wirkung der Temperatur bloß den Mittelwert der Teilchenenergie vergrößert und so auf den gewöhnlichen Wert herabsinkt.

Zusammenfassung des III. Teils.

1. Wie W. B. Hardy, L. Michaelis und andere gezeigt haben, beruht die Dispergierung von denaturiertem Eiweiß durch geringe Mengen von Säure oder Alkali auf der den Teilchen erteilten Ladung. Wird diese elektrische Ladung neutralisiert und das Eiweiß mit der Lösung isoelektrisch, so erfolgt Agglutinierung.

2. Gleich anderen Beobachtern finden wir, daß die Reaktion der Lösung der Hauptfaktor ist, welche den Grad der Agglutination von denaturiertem Eiweiß entscheidet.

3. Das Aziditätsoptimum für die Fällung bei Abwesenheit von Elektrolyten liegt bei denaturiertem Eiweiß ungefähr bei einer H^+-Ionenkonzentration von 3×10^{-6} n, welche Zahl in Uebereinstimmung mit jener ist, welche L. Michaelis und P. Rona für den isoelektrischen Punkt des Serumalbumins gefunden haben.

4. Die Agglutination wird durch die Gegenwart von Neutralsalzen sehr beeinflußt. Ihre Wirkung ist eine zweifache:

a) Aenderung der Reaktion eiweißhaltiger Lösungen. Die Konzentration der Wasserstoffionen wird in saurer Lösung und die der Hydroxylionen in alkalischer Lösung herabgesetzt.

b) Neutralisation der elektrischen Ladung der Eiweißteilchen, wenn die Ladung derselben jener des stärkeren Ions des zugefügten Salzes entgegengesetzt ist.

5. Beim Eiklar wird die Agglutination des denaturierten Eiweißes durch Elektrolytzusatz gefördert und das Bereich der H^+-Ionenkonzentration, in welchem noch Agglutination erfolgt, vergrößert.

6. Beim Serumeiweiß erhält man nur dann ein ähnliches Ergebnis, wenn die Salze in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden sind; bei Anwesenheit etwas größerer Elektrolytkonzentrationen wird die Agglutination gehemmt, wenn nicht gänzlich verhindert.

7. Die Ursache der Dispersion durch Salze scheint in der Adsorption der Ionen durch die denaturierten Teilchen gelegen zu sein. Ist die Ladung des stärkeren Ions der Teilchen-Ladung entgegengesetzt, so werden diese zuerst entladen, um sich dann im entgegengesetzten Sinne wie vorhin wieder aufzuladen. Die Wirkung wächst mit der Zunahme der Wertigkeit.

Denaturiertes Serumeiweiß wird leicht durch Elektrolyte dispergiert, beim Eieralbumin konnte eine mit Ladungsumkehr verbundene Dispergierung nur nach Zusatz von Natriumzitrat gefunden werden.

Im Falle der Dispersion zweiwertiger Kationen wie Ca^{++} war es uns unmöglich, irgendeine Ladung der dispersen Teilchen nachzuweisen.

8. Für jede denaturiertes Eiweiß enthaltende Lösung gibt es eine von der Reaktion, sowie der Konzentration des Eiweißes und der Elektrolyten abhängige kritische Temperatur, unterhalb welcher keine Agglutination stattfindet.

9. Unmittelbar über diesem Punkte hat ein Anstieg der Temperatur eine sehr ausgeprägte Wirkung auf die Agglutinierungsgeschwindigkeit; dieser Einfluß wird jedoch kleiner und kleiner, bis bei weit über der kritischen Temperatur gelegenen Temperaturen die Wirkung eine gleichbleibende wird und die Agglutinationsgeschwindigkeit für einen Temperaturanstig von 10^{0} um das 2—5fache vergrößert wird.

IV. Teil.

Allgemeine Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse ist am Ende jeden Abschnittes gegeben worden, so daß es nur noch erübrigt, die Hauptschlußfolgerungen und deren Bedeutung festzustellen.

Unsere angeführten Versuche bilden eine vollständige Rechtfertigung der Schlußfolgerungen, zu welchen W. B. Hardy (1899) kam, daß nämlich die Hitzekoagulation zwei unterschiedliche Prozesse umfaßt, nämlich 1. Denaturierung, 2. darauffolgende Fällung des veränderten Eiweißes.

Die Denaturierung erfolgt durch ein Zusammenwirken von Eiweiß und Wasser; ob dies aber durch Hydratation oder Dehydratation,

Kondensation oder Spaltung des Moleküls geschieht, konnten wir nicht entscheiden. Wir versuchten eine hydrolytische Spaltung nachzuweisen, indem wir nach der Einwirkung des heißen Wassers mit Hilfe der Sörensen'schen Formoltitration (1909) die titrierbaren Karboxylgruppen bestimmten und nachsahen, ob eine Vermehrung derselben stattgefunden hatte. Bei Lösungen von kristallinischem Eieralbumin und gereinigtem Pseudoglobulin des Pferdeserums konnten wir nach zweistündigem Erhitzen auf 100° in Gegenwart von einer zur Verhinderung des Ausfallens genügenden Alkalimenge keine Hydrolyse nachweisen. Andererseits scheint ein Aufschließen der Amino- und Karboxylgruppen infolge Laktamidbildung bei gleichzeitiger Wasserabspaltung unwahrscheinlich zu sein, da auch in diesem Falle eine Aenderung der titrierbaren Karboxylgruppen nach Behandlung mit Formaldehyd nachweisbar sein müßte, wovon wir aber nichts bemerken konnten.

Abgesehen von dem Verlust der physiologischen Eigenschaften besteht der einzige auffallende Unterschied zwischen denaturiertem und genuinem Eiweiß darin, daß während vor der Denaturierung das Albumin, auch wenn die Teilchen isoelektrisch gemacht worden waren, in kolloider Lösung bleibt, dies nachher von der elektrischen Ladung der Teilchen abhängig ist. In alkalischer und sehr schwach saurer Lösung sind die Teilchen negativ, in saurer Lösung positiv geladen; der isoelektrische Punkt, in welchem Fällung erfolgt, liegt bei Abwesenheit von Neutralsalz bei einer Wasserstoffionenkonzentration von ca. 3×10^{-6} normal.

Der Denaturierungsvorgang der beiden untersuchten Eiweißkörper (Hämoglobin und Eieralbumin) verläuft als Reaktion „erster Ordnung", wenn Sorge dafür getragen wird, die H^+-Ionenkonzentration während des ganzen Vorganges konstant zu erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegenüber Aenderungen in der H^+-Ionenkonzentration sehr empfindlich; die Empfindlichkeit gegenüber Neutralsalzen ist geringer. Das Minimum der Geschwindigkeit liegt in der Nähe des Neutralpunktes, jedoch ist die Wirkung der Azidität stärker als die der Basizität. Die Denaturierung hat einen abnorm hohen Temperaturkoeffizienten; er beträgt für einen Temperaturanstieg von 10° für das Hämoglobin ca. 14, für das Eieralbumin 635. Dies erklärt die bis jetzt allgemein verbreitete Ansicht, daß die Koagulation der Eiweißkörper nur bei oder über einer bestimmten Temperatur erfolgt. Die Wirkung der Temperatur auf die Koagulationsgeschwindigkeit ist in Uebereinstimmung mit den Gesetzen von Sv. Arrhenius und van't Hoff.

Die Denaturierungsgeschwindigkeit ist von Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration und Salzgehalt abhängig; solange aber nicht eine bestimmte Temperatur erreicht ist, verläuft die Reaktion mit so geringer Geschwindigkeit, daß sie ganz unbemerkbar ist. Unter geeigneten Bedingungen konnten wir schon bei 37° C eine Denaturierung beobachten.

Auf die Denaturierung folgt nur dann Fällung der denaturierten Teilchen, wenn diese nahezu isoelektrisch sind. Da der isoelektrische Punkt auf der sauren Seite des Neutralpunktes liegt, so erfolgt die Agglutination am besten in sauren Lösungen. In einer Lösung, deren Reaktion weit entfernt von diesem isoelektrischen Punkte ist, bildet sich beim Erhitzen kein Niederschlag. Wenn z. B. eine Mischung von gleichen Teilen Wasser und Serum in seiner natürlichen Reaktion auf 56° erhitzt wird, so steigt die Viskosität an und das ganze verwandelt sich schließlich in ein irreversibles Gel. Das ganze bereits denaturierte Eiweiß kann zu jeder beliebigen Zeit des Vorganges durch Verdünnen und Einstellen der Reaktion auf den isoelektrischen Punkt ausgefällt werden.

Die Fällung oder Agglutinierung ist gleichfalls gegenüber kleinen Mengen von Neutralsalzen außerordentlich empfindlich. Selbst wenn die Reaktion weit entfernt vom isoelektrischen Punkte ist, können die Teilchen durch Neutralsalz entladen und zur Fällung gebracht werden. Die Wirkung der Elektrolyte ist ungemein vergrößert, wenn dieselben mehrwertige Anionen bzw. Kationen enthalten; die ersteren sind wirksam in saurer, die letzteren in alkalischer Lösung. Ueberladung und Wiederlösung kann durch einen Ueberschuß von mehrwertigen Ionen leicht erreicht werden; diese Erscheinungen sind jenen analog, welche bei den Lösungen anorganischer Kolloide beobachtet werden können.

Literaturverzeichnis

E. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chem. **37**, 495 (1903).
— ibid. **44**, 17 (1905).

F. Ballner, Sitz. d. K. Akad. d. Wissensch. Wien **111** (3), 97 (1902).

W. M. Bayliss, Das Wesen der Enzymwirkung (Dresden 1909).

St. Bugarszky und L. Liebermann, Pflüger's Arch. **72**, 51 (1898).

E. F. Burton, Phil. Mag. **17** (6), 583 (1909).

C. Chabrié, Compt. rend. **113** (1891).

R. Chiari, Biochem. Zeitschr. **33**, 168 (1911).

H. Chick, Journ. of Hyg. **8**, 91 (1908).
— Journ. of Hyg. **10**, 237 (1910).
— und C. J. Martin, Journ. of Physiol. **40**, 404 (1910).
— — ibid. **43**, 1 (1911).
— — Journ. of Physiol. **45**, 61 (1912, I).
— — Journ. of Physiol. **45**, 261 (1912, II).

O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, I (Braunschweig 1900), 141.

G. Corin und E. Bérard, Trav. d. Labor. de Léon Fredericq **2**, 170 (1888).

L. Devoto, Zeitschr. f. physiol. Chem. **15**, 465 (1891).

J. Duclaux, Ann. de l'Inst. Past. **7**, 641 (1893).

W. Erb, Zeitschr. f. Biol. **41**, 309 (1901).

L. W. Famulener und Th. Madsen, Biochem. Zeitschr. **11**, 186 (1908).

M. H. Fischer, Oedem (Dresden 1910).

L. Fredericq, Ann. de la Soc. de Med. de Gand. (1877).

H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1907).

W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. **5**, 152 (1884).

O. Hammarsten, Pflüger's Arch. **18**, 64 (1879).

W. D. Howell, Amer. Journ. of Physiol. **17**, 280 (1906—1907).

H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. **25**, 510 (1910).

W. B. Hardy, Journ. of Physiol. **24**, 158 (1899, I).
— Journ. of Physiol. **24**, 288 (1899, II).
— Proc. Roy. Soc. **66**, 110 (1900).
— Journ. of Physiol. **33**, 251 (1905 –1906).

H. Hartridge, Journ. of Physiol. **44**, 34 (1912).

E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **7**, 301 (1910); **8**, 34 (1911).

J. B. Haycraft und T. R. Duggan, Journ. of Anat. and Phys. **24**, 288; also Brit. Med. Journ. 167 (1890).

R. T. Hewlett, Journ. of Physiol. **12**, 493 (1892).

W. Hewson, Works of William Hewson, reprinted by the Sydenham Soc. (1846), 26, 1772.
F. G. Hopkins und S. Pinkus, Journ. of Physiol. **23**, 130 (1898).
F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **25**, 1900, 306.
– und H. Savory, ibid. **42**, 189 (1911).
G. Hüfner und E. Gansser, Arch. f. Anat. und Physiol. 209 (1907).
W. Kühne, Unters. ü. d. Protoplasma u. d. Kontraktilität 317 (Leipzig 1864).
E. Laqueur und O. Sackur, Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 193 (1903).
W. C. M. Lewis, Phil. Mag. **17** (6), 466 (1909).
S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. **77**, 63 (1895).
Th. Madsen und M. Nyman, Zeitschr. f. Hyg. **57**, 388 (1907).
— und O. Streng, Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 263 (1909).
A. Meyer, Ber. d. Deutsch. botan. Ges. **24** (1906).
L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **19**, 181 (1909).
— und P. Rona, Biochem. Zeitschr. **18**, 317 (1909, I).
— — ibid. **23**, 61 (1909, II).
— — ibid. **27**, 38 (1910, I).
— — ibid. **28**, 193 (1910, II).
— und B. Mostynski, Biochem. Zeitschr. **24**, 79 (1910).
— und H. Davidsohn, ibid. **30**, 142 (1910).
G. R. Mines, Kolloidchem. Beih. **3** (1912).
— ibid. **19**, 181 (1909).
B. Moore und A. D. Bigland, Biochem. Journ. **5**, 32 (1910).
T. Osborne, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 477 (1899, I).
— ibid. **21**, 486 (1899, II).
— Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 39 (1902).
— The vegetable proteins (Longmans Green 1909), 21.
— und G. F. Campbell, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 422 (1900).
— — Connecticut Experimental Station Report 348; auch Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 422 (1900).
Wo. Pauli, Hofmeister's Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 53 (1907).
— und H. Handovsky, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 415 (1908).
— — Biochem. Zeitschr. **18**, 340 (1909); auch Biochem. Zeitschr. **24**, 239 (1910).
P. Pfeiffer und J. von Modelski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **81**, 329 (1912).
E. A. Platner, Zeitschr. f. Biol. **2**, 417 (1866).
H. E. Roaf, Journ. of Physiol. (Proc. of Physiol. Soc.) **38**, 1 (1908).
K. Schorr, Biochem. Zeitschr. **37**, 424 (1911).
F. N. Schulz, Zeitschr. f. physiol. Chem. **24**, 449 (1908).
J. Sjöqvist, Skand. Arch. **5**, 277 (1895).
S. P. Sörensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 131 (1909).
— und E. Jürgensen, Biochem. Zeitschr. **31**, 397 (1911).
K. Spiro und W. Pemsel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**, 233 (1898).
K. V. Starke, Abstr. Maly's Jahresb. über Tierchem. **11**, 17 (1881).
— Zeitschr. f. Biol. **40**, 494 (1900).



Joh. Starke, Zeitschr. f. Biol. **42**, 187 (1901).

O. Streng, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskr. **62**, 281 (1909).

W. Sutherland, Journ. of Physiol. **42** (1911). (Proc. Physiol. Soc. p. vii.)

G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 426 (1895).

Th. Wehl, Zeitschr. f. physiol. Chem. **1**, 72 (1877).

W. R. Whitney und J. E. Ober, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 630 (1902).

N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 291 (1900).

Studien über Pflanzenkolloide, III.

Entaschungs- und Lösungsvorgänge bei Stärke.

Von M. Samec und F. von Hoefft.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung der biologischen Versuchsanstalt in Wien.) (Eingegangen am 3. Juli 1913)

Unsere Studien über die Lösungsstabilität der Stärke[1]) zeigten mit großer Deutlichkeit, daß Lösungen nativer Stärke allmählich einen großen Teil ihrer ursprünglich hohen inneren Reibung verlieren und bei genügend langem Altern die Beweglichkeit von Kristalloidlösungen bekommen. Gleichzeitig flockt ein kleiner Teil der gelösten Stärke aus, doch reicht die dadurch bedingte Konzentrationsabnahme bei weitem nicht aus, um den Zähigkeitsabfall zu decken. Wir erblickten in der beschriebenen Alterung der Stärkelösung eine Interferenzerscheinung mehrerer Vorgänge, von denen der eine zur Viskositätsabnahme (Dehydratisierung), der andere zur Flockung (Agglutination) führt. Hand in Hand mit der Abnahme der inneren Reibung wächst die elektrische Leitfähigkeit der alternden Stärkelösung.

Diese Beobachtungen führten uns zur Vermutung, daß der eigentliche Träger der hohen inneren Reibung von Stärkelösungen ein Stärke-Elektrolytkomplex sein könnte, der sich während des Alterns unter Freiwerden der Elektrolyte irreversibel verändert.

Da die Stärkeasche zum großen Teile aus Phosphaten besteht, lag es nahe anzunehmen, daß dieselben im Stärkekorn nicht als eine zufällige Verunreinigung existieren, sondern zu der „Stärkesubstanz" in einer innigeren Beziehung stehen, als man bisher anzunehmen geneigt war. Es schien uns nicht unwahrscheinlich, daß das Stärkekorn ein amylophosphorsaures Salz enthält, dem man in Unkenntnis der stöchiometrischen Verhältnisse und der strukturellen Verkettung einstweilen die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n(PO_4)_y K_x$ zuschreiben könnte. Diese Annahme würde nicht nur ein Verständnis für das Verhalten der Stärkelösung beim Altern ermöglichen, sondern auch ein gutes Bild des ganzen Verhaltens der Stärke gegenüber Säuren und Basen geben.

[1]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. 4, 132 (1912).

Ueber die Art und Weise, wie die Phosphorsäure mit dem organischen Komplex verbunden zu denken und welcher Art der beim Altern erfolgende Spaltungsprozeß ist, darüber konnten wir auf Grund der damaligen Versuche kein Urteil gewinnen. Wir machten uns deshalb vorerst an die Aufgabe, nähere Beziehungen zwischen der inneren Reibung von Stärkelösungen, sowie deren Veränderung durch Säuren und Basen einerseits und der Aschenmenge andererseits aufzudecken.

Das natürliche Stärkekorn enthält annähernd 0,2 Proz. Mineralbestandteile, zu deren Entfernung verschiedene Methoden vorgeschlagen wurden. Am nächsten liegt der Versuch, die der Stärke anhaftenden Elektrolyte durch Dialyse gegen destilliertes Wasser zu entfernen, eine Methode, die wohl vielfach gewählt wurde, aber ohne befriedigenden Erfolg blieb.

Eine ausgiebige „Reinigung" der Stärke konnten J. Wolff und A. Fernbach[1]) durch Behandlung der Stärkekörner mit verdünnter Salzsäure und darauffolgendes Waschen mit Wasser erzielen.

G. Malfitano und A. N. Moschkoff[2]) bereiteten aschefreie Stärke durch wiederholtes Koagulieren von Stärkelösungen mittels Ausfrieren und fanden, daß diese Art der Entaschung bei einer nach J. Wolff und A. Fernbach mit HCl vorbehandelten Stärke viel bessere Resultate liefert, als bei Verwendung des nativen Stärkekorns.

Wie wir in der Untersuchung über die Lösungsstabilität der Stärke festgestellt haben, variiert auch das Fällungsvermögen des Alkohols bei Veränderung der die Stärke begleitenden Elektrolyte. Diesen Umstand benutzte W. Harrison[3]) zur Gewinnung einer salzarmen Stärke. Nach seinem Vorschlag bereitet man eine einprozentige Aufschlämmung trockener Kartoffelstärke mit Wasser, erhitzt sie 15 Minuten auf dem Wasserbade, kühlt den Kleister auf etwa 80° ab und schüttelt kräftig. Der so erhaltene sehr zähe Kleister wird nach dem Abkühlen mit so viel Alkohol versetzt, daß sich ein richtiger Niederschlag bildet, die klare Flüssigkeit wird durch Dekantieren getrennt, dann wieder mit Alkohol versetzt und so fort, bis durch diesen keine Fällung mehr hervorgerufen wird. Hierbei bleibt der salzärmste Anteil der Stärke in Lösung. Setzt man nun etwas Ammoniumkarbonat zu, so fällt neuerdings ein großer Teil der Stärke aus, der

---

[1]) Compt. rend. **140**, 1403 (1905).

[2]) Compt. rend. **150**, 710, und **151**, 817 (1910).

[3]) Nach einer privaten Mitteilung.



bei niedriger Temperatur getrocknet und dann bei 110° vom Ammoniumsalze befreit wird.

Sowohl J. Wolff und A. Fernbach als auch G. Malfitano und A. N. Moschkoff fanden, daß sich bei der Entaschung die Eigenschaften der Stärke verändern; vor allem tritt eine große Tendenz zur Bildung löslicher Stärke in den Vordergrund.

Nähere Charakteristik der nach J. Wolff und A. Fernbach sowie nach G. Malfitano und A. Moschkoff hergestellten Stärke.

I.

Im Hinblick auf unsere Arbeitshypothese, daß ein amylophosphorsaures Salz für die von uns studierten physikochemischen Merkmale der Stärkelösung bestimmend sein könnte, war es wichtig festzustellen, inwiefern sich die mehr oder weniger weit entaschten Stärken von der nativen unterscheiden. Ein Mittel hierzu bot sich uns in jenen Methoden, durch die wir seinerzeit den Lösungszustand nativer Stärke gekennzeichnet hatten.

Bei den Versuchen stellte sich alsbald heraus, daß jede einzelne Manipulation in der Bereitung der Stärkelösung von großem Einfluß auf den physikochemischen Zustand der gelösten Stärke ist, so daß bei der Notwendigkeit, die in verschiedenen Versuchen erhaltenen Stärkelösungen miteinander vergleichen zu können, die allergrößte Sorgfalt auf peinlichste Einhaltung der bestimmten Arbeitsweise aufgewendet werden mußte. Wo nicht besondere Aufgaben eine andere Arbeitsweise nötig machten, hielten wir das nachstehend verzeichnete Verfahren ein: Es wurde so viel Stärke, als 2 g Trockensubstanz entsprach, in 15 ccm destilliertem Wasser von Zimmertemperatur suspendiert, die Mischung in 75 ccm siedendes destilliertes Wasser gegossen und die am Gefäße anhaftenden Stärketeile mit 10 ccm kalten Wassers nachgespült. Der erhaltene Kleister wurde sofort nach der Bereitung in einem versilberten, bzw. vergoldeten Autoklaven auf 120° erhitzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Versuchstemperatur innerhalb weniger Minuten erreicht wird. Bei den Untersuchungen über die Veränderung der Leitfähigkeit vertrieben wir, um die Stärke vor Oxydation zu schützen, die Luft im Autoklaven durch Stickstoff. Nach zwei Stunden wurde die Druckflasche durch Begießen mit kaltem Wasser abgekühlt und die etwa 25° warme Stärkelösung durch

ein gehärtetes Filter unter Druck einmal filtriert. Die hierzu erforderliche Zeit war je nach der Stärkeart verschieden und betrug bei den dünnsten Lösungen kaum 60 Sekunden, bei den viskosen 15—20 Minuten. Das Filtrat wurde nun im Thermostaten auf die Versuchstemperatur (25^0 C) gebracht und dann weiter verarbeitet. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem kleinen Widerstandsgefäße mit schwach ausgeglühten platinierten Elektroden und einer Kapazität 0,192 ausgeführt. Zur Titration benutzten wir eine $\frac{1}{100}$ n KOH, Phenolphthalein, als Indikator. Für die Viskositätsmessungen wurden die Lösungen immer so bereitet, daß in möglichst kleinen Intervallen je 5 ccm der zweiprozentigen 25^0 warmen Stärkelösung in 5 ccm der passend verdünnten Säure oder Base eingegossen und durch ruhiges Hin- und Herschwenken gemischt wurden. Die fertigen Mischungen blieben bis zum Moment der Messung im Thermostaten. Bei jenen Lösungen, die sehr rasch altern, bestimmten wir aus der Alterungskurve der Viskosität die Reibungsanfangswerte durch Extrapolieren. Alle länger aufbewahrten Lösungen schützten wir durch Toluol vor Infektion.

Fast alle im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit ein und derselben Stärke (P. Kahlbaum's Stärke entfettet) ausgeführt. Ihr Wassergehalt betrug 16,12 Proz., die Quellungstemperatur der einprozentigen Aufschlämmung lag bei $58{,}2^0$C. Zur Bestimmung des Aschengehaltes veraschten wir eine passende Portion der Stärke in bedeckten Platingefäßen. Wir geben Mittelwerte von drei bis vier solchen Bestimmungen an, die nur mit aller gebotenen Reserve zum Vergleich herangezogen wurden. Es ist eben ohne sehr zeitraubende quantitative Analyse die exakte Bestimmung der Aschenmenge nicht möglich.

Als Kriterien des physikochemischen Zustandes der Stärke diente uns außer der elektrischen Leitfähigkeit eine Reihe von Viskositätsmessungen in sauren und basischen Medien. Zum Vergleich führen wir in Tabelle und Fig. 1 zunächst die wichtigsten Merkmale einer innerhalb zwei Stunden bei 120^0 bereiteten Lösung unveränderter Kahlbaum'scher Stärke an, wobei wir, wie bei allen folgenden Versuchen, die spezifische Leitfähigkeit (K) und die Säuerung in zweiprozentiger, die innere Reibung in einprozentiger Lösung bei 25^0 bestimmten.

Zur Kennzeichnung der letzteren führen wir nur das Verhältnis der Durchlaufzeiten von Stärkelösung und Wasser $\frac{t}{t_1}$ an, welches wegen

der fast konstant bleibenden Dichte der Lösungen für unsere Zwecke völlig ausreicht. Der Wasserwert des Viskosimeters betrug, wo nichts anderes bemerkt, $\frac{284}{5}$ Sekunden, die für die Messung nötige Menge 3 ccm.

Tabelle I

Aussehen: stark opaleszent		Spez. Leitfähigkeit $= 4{,}9 \cdot 10^{-5}$				Titrierte Säuerung $= 5 \cdot 10^{-4}$ n			
Konzentration des zugesetzten Elektrolyts	H_2O	HCl $1 \cdot 10^{-4}$ n	HCl $5 \cdot 10^{-4}$ n	HCl $1 \cdot 10^{-3}$ n	HCl $5 \cdot 10^{-3}$ n	KOH $1 \cdot 10^{-4}$ n	KOH $5 \cdot 10^{-4}$ n	KOH $1 \cdot 10^{-3}$ n	KOH $5 \cdot 10^{-3}$ n
$\frac{t}{t_1}$	4,34	4,15	3,83	3,60	3,20	4,51	5,36	5,23	6,69

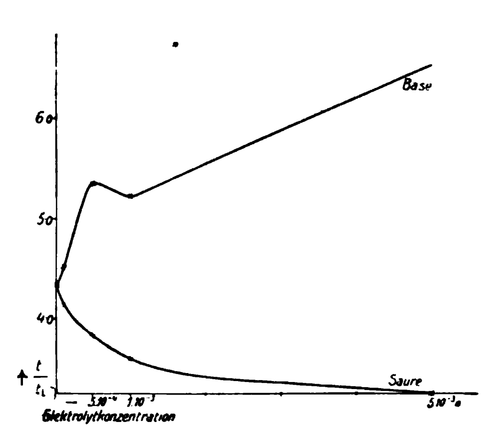


Fig. 1
Einfluß von HCl und KOH auf unveränderte Stärke.

Die Zusammenstellung zeigt, daß unsere Kartoffelstärke im wesentlichen mit der seinerzeit für das Studium der Lösungsstabilität gebrauchten befriedigend übereinstimmt: Zusatz von Säure erniedrigt die innere Reibung, während Basen zunächst die Viskosität steigern, sie dann etwas erniedrigen und weiter abermals sehr stark erhöhen. Einige quantitative Unterschiede heben wir schon an dieser Stelle hervor. So ist die anfängliche Reibungserhöhung durch Lauge bei der früheren Stärke nur sehr gering, bei der jetzt gebrauchten ganz bedeutend; im Gegensatz hierzu steht die diesem Maximum

folgende Depression weit hinter der seinerzeit beobachteten zurück. Das erste Maximum liegt jetzt bei $5 . 10^{-4}$ n KOH (früher bei $1 . 10^{-4}$ n), das Minimum der inneren Reibung in beiden Fällen bei $1 . 10^{-3}$ n. Auch steht die neue Stärke im Hinblick auf ihre Säureempfindlichkeit der früheren nach; die prozentige Reibungsabnahme in $5 . 10^{-3}$ n HCl betrug im Vergleich zur wässerigen Stärkelösung früher etwa 42,8, jetzt nur 33,2 Prozent.

II.

Wesentlich anders verhält sich eine nach J. Wolff und A. Fernbach entaschte Stärke. Zur Darstellung derselben wurde eine gewogene Menge Stärke mit so viel 0,1prozentiger Salzsäure zusammengebracht, daß auf 1 g Stärke 50 ccm Säure kamen, und diese Mischung eine Stunde lang bei Zimmertemperatur leicht geschüttelt. Darauf wurde die Mischung unter Druck filtriert und die Stärke so lange mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaktion gegen Lackmus verschwand. Die weitere Behandlung war je nach dem gesetzten Ziele verschieden. Vorerst mußte festgestellt werden, wieweit überhaupt die Entaschung auf diese Weise getrieben werden kann; aus diesem Grunde wurde die säurefrei gewaschene Stärke in einer Papierhülse zwei Monate lang in fließendem destillierten Wasser unter zeitweisem Umrühren dialysiert, wobei der Boden des Dialysiergefäßes mit $CHCl_3$ die Wasseroberfläche mit Toluol bedeckt gehalten war. In anderen Fällen wurde die von Säure befreite Stärke mit täglich gewechseltem Wasser beständig geschüttelt. Der Erfolg war im wesentlichen der gleiche. Durch diese Behandlung sank der Aschengehalt nur um weniges und betrug 0,20 Proz. der Trockensubstanz. Trotzdem aber hatte sich der physikochemische Charakter der Stärke sehr bedeutend verändert. Dies äußerte sich schon im Wasserbindungsvermögen der Stärkekörner. Um eine annähernde Schätzung desselben zu gewinnen, ließen wir native, sowie die mit HCl vorbehandelte Stärke mit Wasser aufquellen, filtrierten sie in Gooch'schen Asbestfiltern unter Druck und saugten so lange Luft darüber, bis das Gewicht innerhalb mehrerer Minuten fast konstant blieb. Auf diese Weise ließen sich sehr gute Schätzungen des festgehaltenen Wassers erhalten. So betrug der Wassergehalt bei nativem Amylum 61 Proz., bei der Fernbach-Stärke nur 48 Proz. der feuchten Stärke.

Da ein Austrocknen die Stärke noch weiter verändert[1]), verarbeiteten wir immer das feuchte Material.

Die Lösungen der Wolff-Fernbach-Stärke zeigen, ähnlich wie die des nativen Stärkekorns, eine zeitliche Veränderung der inneren Reibung, die von einer Abnahme des elektrischen Widerstandes begleitet wird. (Tab. und Fig. 2.)

Tabelle II

Altern von nativer und von Wolff-Fernbach-Stärke.
Die Lösung wurde von vornherein einprozentig bereitet, in dieser Konzentration bei 25° C stehen gelassen und gemessen.

Dauer des Alterns	Nativ		Wolff-Fernbach	
Tage	$\frac{t}{t_1}$	K . 10⁵	$\frac{t}{t_1}$	K . 10⁵
0	3,25	3,22	1,49	5,91
1	3,25	3,20	1,49	5,91
2	3,14		1,49	
4			1,48	5,85
5	2,94			
7			1,47	
11	2,67	3,84		
12			1,30	
26	2,53	4,01	1,21	6,51
48	2,47	4,22		
55			1,16	6,80

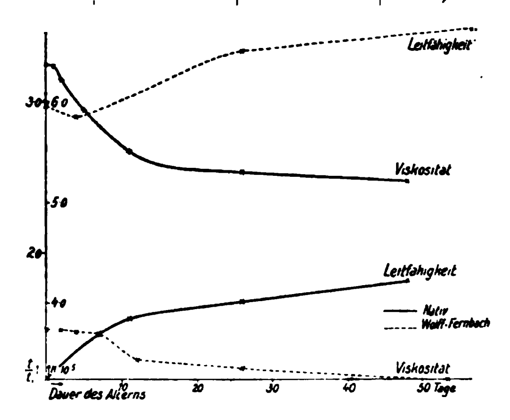


Fig. 2
Zeitliche Veränderung der inneren Reibung und des elektrischen Widerstandes bei nativer und durch HCl entaschter Stärke.

[1]) G. Malfitano u. A. Moschkoff, Compt. rend. **154**, 43 (1912).

Tabelle III

Altern einer nach Wolff und Fernbach entaschten Stärke.

Die Lösung wurde zweiprozentig innerhalb 2 Stunden bei 120⁰ bereitet.

Leitfähigkeit = $2{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Verhältnis der Durchlaufzeiten $\frac{t}{t_1}$ bei 25⁰ C.

Dauer des Alterns	H_2O	Normalkonzentration von HCl					Dauer des Alterns	H_2O	Normalkonzentration von KOH					
		$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$			$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
—	2,62	2,59	2,52	2,51	2,50	2,50	—	1,92	1,89	1,81	1,96	2,00	2,58	2,96
1 Tag	2,34	2,50	2,52	2,50	2,50	2,50	1 Tag	1,49	1,83	1,40	1,92	1,92	2,44	2,85
3 Tage	1,46	1,20	2,44	2,50	2,47	2,46	3 Tage	1,23	1,47	1,13	1,74	1,90	2,32	2,69
7 „	1,17	1,06	2,38	2,50	2,44	2,39	8 „	1,18	1,17	1,07	1,46	1,66	2,16	2,49
17 „	1,09	1,04	2,35	2,46	2,37	2,27	17 „	1,15	1,13	1,06	1,36	1,50	2,02	2,28
28 „	1,07		2,33	2,44	2,31	2,19	28 „	1,12	1,08	1,06	1,31	1,43	1,94	2,16

Die Viskosität der „entaschten“ Stärke ist jedoch wesentlich niedriger als die nativer und demgemäß auch der zeitliche Abfall bedeutend kleiner. Trotz eines geringeren Aschengehaltes und einer kleineren Viskosität besitzt die so erhaltene Lösung der Wolff-Fernbach-Stärke eine bessere elektrische Leitfähigkeit, die während des Alterns zunächst ein klein wenig abnimmt und dann stetig wächst. Sehr bezeichnend ist der gegensinnige Verlauf der zusammengehörigen $\frac{t}{t_1}$ und K-Kurven.

Im Verhalten gegenüber Säuren und Basen stimmt die Wolff-Fernbach-Stärke mit der nativen Stärke prinzipiell überein. (Vgl. Tab. III und Kurven 3, 4, 5.)

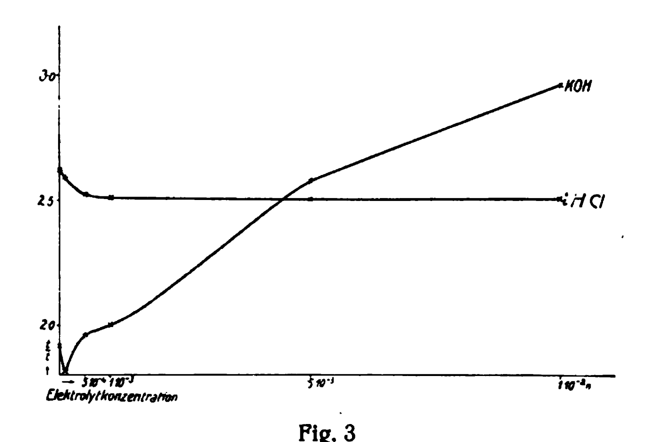


Fig. 3

Einfluß von HCl und KOH auf die Viskosität einer partiell entaschten Stärke.

Durch verdünnte Säuren wird die innere Reibung ähnlich wie bei nativer Stärke herabgedrückt, doch ist die Reibungserniedrigung bei partiell entaschter Stärke viel geringer als bei unveränderter, und dies nicht nur dem absoluten Werte nach, sondern auch relativ; es beträgt z. B. die Reibungserniedrigung durch $5 \cdot 10^{-3}$n HCl bei nativer Stärke 26,3 Proz., bei der Wolff- und Fernbach-Stärke bloß 4,6 Proz. der ohne Säurezusatz gemessenen Viskosität.

Während sich die Säurewirkungen bei nativer und teilweise entaschter Stärke nur quantitativ unterscheiden, zeigt die Laugenwirkung insofern auch qualitative Verschiedenheiten, als das bei nativer Stärke auftretende erste Maximum bei der Wolff-Fernbach-Stärke fehlt, das Minimum aber in niedrigere Laugenkonzentrationen rückt ($1 \cdot 10^{-4}$n KOH gegen $1 \cdot 10^{-3}$n bei nativer Stärke). Der nachfolgende Zähig-

keitsanstieg ist auch bei der entaschten Stärke recht ausgiebig und übertrifft mit 54,1 Proz. (berechnet aus der $5 . 10^{-3}$ n KOH-Wirkung) die Viskositätserhöhung bei nativer Stärke (48,3 Proz. des Anfangswertes und 24,8 Proz. der Reibung im ersten Maximum).

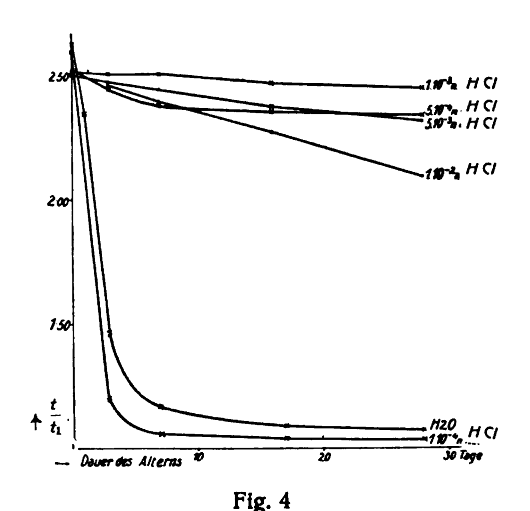


Fig. 4
Zeitliche Reibungsabnahme partiell entaschter Stärke bei Gegenwart von HCl.

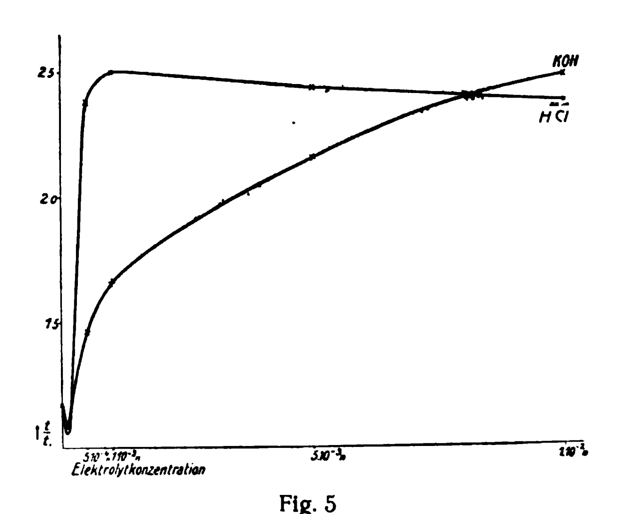


Fig. 5
Innere Reibung der 7 Tage in Gegenwart von Säuren und Basen gealterten Stärkelösungen.

So gering auch der momentane Säureeinfluß sein mag, so deutlich ist die Rolle der Säure beim Alterungsprozeß (Fig. 4). In der

Konzentration von $1 . 10^{-4}$ n HCl ist der zeitliche Reibungsabfall im wesentlichen der gleiche wie in wässeriger Lösung, von $1 . 10^{-3}$ n HCl an tritt jedoch die gleiche Stabilisierung auf, wie wir sie seinerzeit bei nativer Stärke festgestellt haben. In beiden Fällen ist der Schutz vor dem Viskositätsabfall durch $1 . 10^{-3}$ n HCl der ausgiebigste, so daß eine Kurve, die den Säureeinfluß einige Tage gealterter Lösung kennzeichnet, bei dieser Konzentration ein ausgesprochenes Maximum aufweist (Fig. 5).

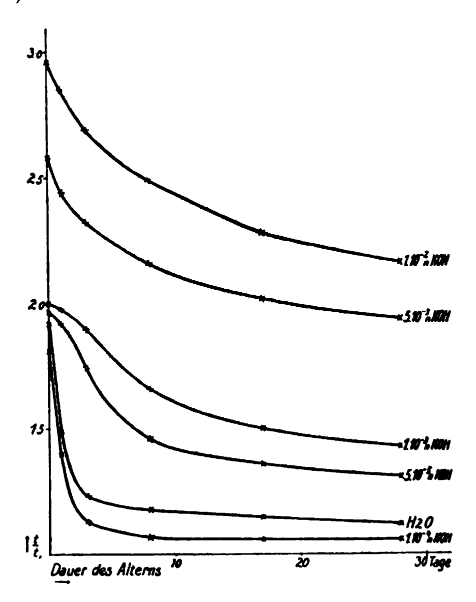


Fig. 6
Zeitliche Reibungsabnahme partiell entaschter Stärke bei Gegenwart von KOH.

Die Lauge zeigt keinen spezifischen Einfluß auf den Gang der Alterungsvorgänge (Fig. 5). Die bei verschieden konzentrierten Laugen beobachteten Kurven erscheinen gegeneinander nur parallel verschoben. Ein weiteres Altern der Stärke innerhalb eines Monats läßt keine besonderen Abweichungen in der Kurvenform hervortreten. Ein Schnitt durch die Kurvenschar in Fig 6 bringt ein prinzipiell immer gleichbleibendes Bild (Fig. 5).

Das ganze Verhalten einer nach der früher geschilderten Methode gewonnenen Stärke erinnert außerordentlich an die Eigenschaften einer bereits gealterten nativen Lösung. Bei beiden ist die Tendenz zur Reibungsabnahme bedeutend geringer, als bei frischer nativer Stärkelösung, di e Emp[illegible]

lichkeit gegenüber Säuren gering; Basen bringen zuerst eine schwache Viskositätsdepression, dann eine Erhöhung der inneren Reibung zustande, die Umkehrpunkte der Laugenwirkung liegen bei der gleichen Laugenkonzentration.

III.

Der Alterungsprozeß einer Stärkelösung führt schließlich zu einem Zustande, in dem die große innere Reibung gänzlich aufgehoben ist; zu dieser Zeit ist auch alles durch die Viskosität meßbare Reaktionsvermögen mit verdünnten Säuren und Basen geschwunden und die elektrische Leitfähigkeit hat den höchsten während des Alterns beobachteten Wert erreicht. Wenn die hohe Viskosität, sowie die große Säure- und Basenempfindlichkeit dem Stärke-Elektrolytkomplex zukommt, so war zu erwarten, daß ein sehr weitgehendes Entaschen der Stärke auch die in der Wolff-Fernbach-Stärke noch vorhandenen Aehnlichkeiten mit der nativen Stärke zum Schwinden bringen müßte.

Die gründlichste Entaschung gelingt ohne Zweifel nach der Vorschrift von G. Malfitano und A. Moschkoff. Im Anschluß an ihre Angaben verkleisterten wir 20 g Stärke mit 1000 ccm Wasser, lösten sie innerhalb 2 Stunden bei 120°, kühlten die Lösung in Silberschalen durch eine Eis-Kochsalzmischung ab. Nach dem Auftauen wurde filtriert. Das Filtrat war trüb und gallertig, schied aber bei einem nochmaligen Ausfrieren kein Koagulum mehr ab. Der Filterrückstand wurde wieder mit 1000 ccm Wasser bei 120° gelöst und der Prozeß viermal wiederholt. Nach dem zweiten Ausfrieren erhielten wir ein gallertiges Koagulum, das sich bereits sehr gut von der Flüssigkeit durch Filtration trennen ließ. Das nächste Ausfrieren lieferte eine faserige papierartige Masse, die dieses Aussehen auch nach weiterem Lösen und Koagulieren nicht mehr änderte. Nach dem vierten Lösen war die Viskosität der Lösung auf jenem Werte angelangt, den eine etwa zwei Monate alte Stärkelösung besitzt. Aus diesem Grunde unterbrachen wir hier die Manipulation und trockneten das Produkt im Luftstrome. Bei Erreichung der Gewichtskonstanz enthielten 100 g der lufttrockenen Stärke 11,5 Proz. H_2O. Von einer etwaigen Dextrinierung durch das Austrocknen war noch keine Rede, im Gegenteil, es löste sich die so erhaltene Stärke viel schwerer als die native.



Bei der weiteren Untersuchung der Malfitano-Stärke hielten wir uns ganz an die bereits beschriebene Arbeitsweise, ebenso sind die zur Charakteristik des Lösungszustandes bestimmten Messungen, deren Ergebnisse aus der Tab. IV ersichtlich sind, unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die früheren Versuche.

Tabelle IV
Altern einer nach Malfitano und Moschkoff entaschten Stärkelösung.
Titrierte Säuerung = $6 \cdot 10^{-4}$ n.

Dauer des Alterns	Verhältnis der Durchlaufzeiten bei Gegenwart von					
	H_2O	$1 \cdot 10^{-4}$ n HCl	$5 \cdot 10^{-4}$ n HCl	$1 \cdot 10^{-3}$ n HCl	$5 \cdot 10^{-3}$ n HCl	
—	1,16	1,17	1,16	1,15	1,15	
5 Tage	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	
35 „	1,16	1,16	1,15	1,17	1,16	
	H_2O	$1 \cdot 10^{-4}$ n KOH	$5 \cdot 10^{-4}$ n KOH	$1 \cdot 10^{-3}$ n KOH	$5 \cdot 10^{-3}$ n KOH	$1 \cdot 10^{-2}$ n KOH
—	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,18
5 Tage	1,16	1,17	1,15	1,16	1,16	1,16
35 „	1,17	1,17	1,15	1,15	1,17	1,17

Trotz der durch Leitfähigkeitsmessung festgestellten Gegenwart größerer Elektrolytmengen ist aber bei der Malfitano-Stärke keine der typischen Eigenschaften nativer Stärkelösung wiederzufinden. Die Viskosität bewegt sich fast an der Grenze der Kristalloidlösungen und wird durch Säurezusatz nicht verändert. Auch Basen lassen die innere Reibung bis zur Konzentration $1 \cdot 10^{-2}$ n unverändert, und erst bei dieser Laugenkonzentration tritt eine kaum merkliche Zähigkeitszunahme auf.

Nicht minder charakteristisch ist das Verhalten dieser Lösungen beim Altern. Während 1 ½ Monate bleibt die Viskosität fast unverändert, wohl aber flockt aus wässerigen und sauren Lösungen ein großer Teil der Stärke aus. Hierbei ist das in wässeriger Lösung gebildete Koagulum feinkörnig, das aus sauren Medien abgeschiedene krümelig. Die Flüssigkeit ist wasserklar. Bei Laugen ist die Menge des Koagulums viel geringer, wobei die Lösungen schwach opaleszent werden.

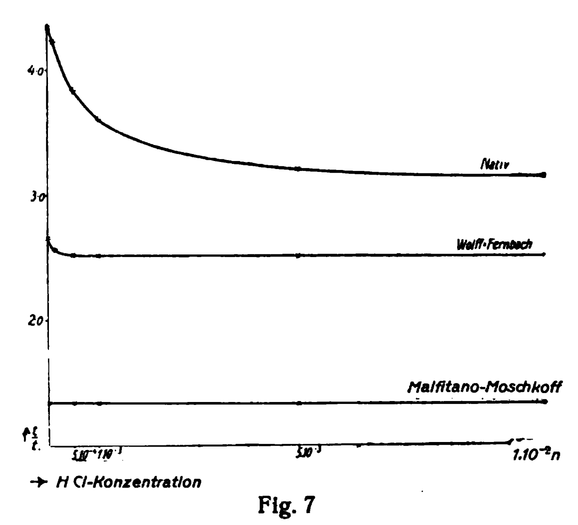


Fig. 7

Einfluß von H Cl auf die Viskosität einer verschieden stark entaschten Stärkelösung.

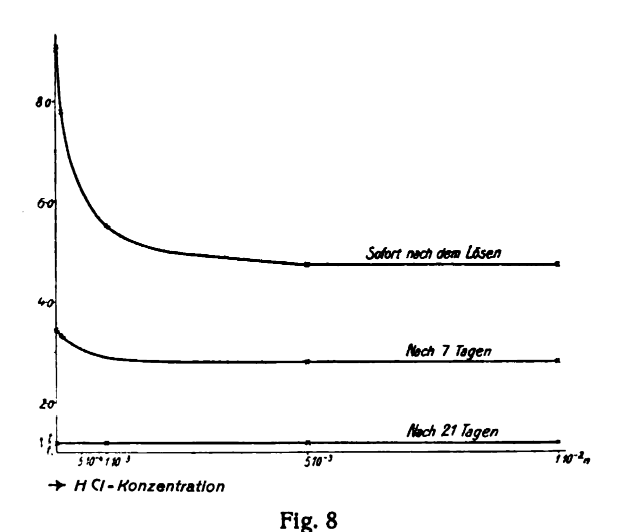


Fig. 8

Einfluß von HCl auf die Viskosität einer verschieden lang gealterten Stärkelösung.

Vergleichen wir die Lösung nativer Stärke mit der nach J. Wolff und A. Fernbach oder nach G. Malfitano und A. Moschkoff entaschten, so zeigt sich mit aller Deutlichkeit, daß bei diesen Entaschungsvorgängen die Stärke vor allem an ihrer Viskosität einbüßt, gleichzeitig aber auch ihre Reaktionsfähigkeit mit Säuren und Basen ver-

liert; je weiter sich das Produkt vom Anfangsstadium bereits entfernt hat, um so geringer ist auch die Tendenz zur zeitlichen Viskositätsabnahme. In diesen Punkten stimmen also die mehr oder weniger entaschten Stärken mit entsprechend lange gealterten Lösungen nativer Stärke vollständig überein. Eine gute Uebersicht dieser Verhältnisse bieten die Fig. 7 und 8, welche den Einfluß von HCl, ferner 8 und 9, welche die Wirkung von KOH auf die Viskosität der verschieden stark entaschten und verschieden alten Stärkelösungen illustrieren. Das Material zu den beiden Fig. 7 und 9 ergab sich aus jenen Experimenten, die wir in der Untersuchung über die Lösungsstabilität[1]) in Tab. III und VII beschrieben haben.

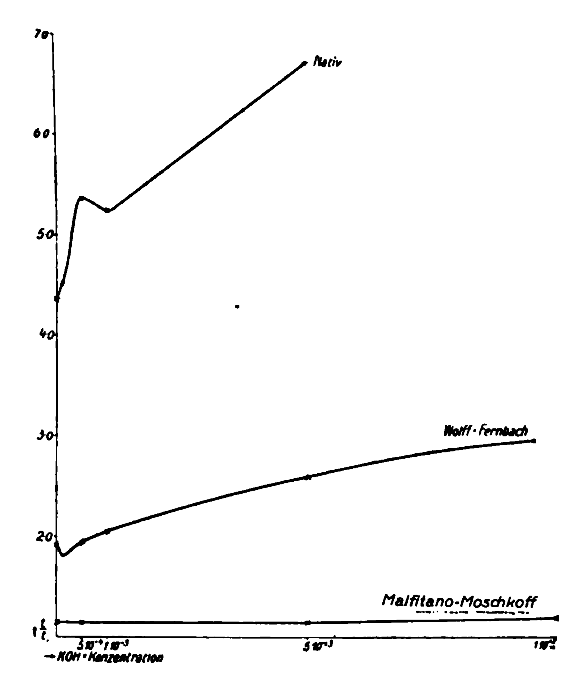


Fig. 9
Einfluß von KOH auf die Viskosität einer verschieden stark entaschten Stärkelösung.

Ganz analog wie die Säureempfindlichkeit mit zunehmender Intensität der Entaschung abnimmt, sinkt sie auch in verschieden lange gealterten Stärkelösungen. Da letztere alle Aschenbestandteile des nativen Stärkekorns enthalten, dürfen wir annehmen, daß den

[1]) M. Samec, l. c.

physikochemischen Zustand der Stärke nicht die bloße Gegenwart dieser Elektrolyte, sondern eine besondere Art ihrer Verkettung bestimmt, die sowohl durch die genannten Entaschungsversuche als auch spontan beim Altern gestört wird.

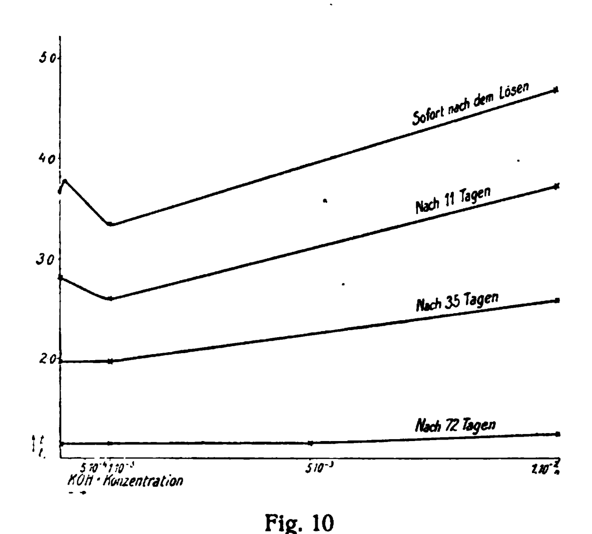


Fig. 10
Einfluß von KOH auf die Viskosität einer verschieden alten Stärkelösung.

Ganz analog wie die Säureempfindlichkeit sinkt sowohl beim Entaschen als auch beim Altern die Basenempfindlichkeit der Stärke, nur verändert sich dabei zum Teil auch die Art des Baseneinflusses. Bei nativer Stärke steigt zunächst die innere Reibung, dann nimmt sie ab, um in Laugenkonzentrationen über $1 \cdot 10^{-3}$ n sehr stark anzuwachsen. Bei der mit HCl vorbehandelten Stärke ist das erste Maximum nicht zu finden, das Minimum wandert in niedrigere Laugenkonzentrationen (von $1 \cdot 10^{-3}$ n bei nativer Stärke bis $1 \cdot 10^{-4}$ n bei der Wolff-Fernbach-Stärke). Die Malfitano-Stärke endlich zeigt ihre Reaktion mit Basen erst bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ n. Beim Altern einer nativen Stärkelösung verliert sich wieder zuerst das in niedrigen Konzentrationen auftretende Maximum der Laugenwirkung, das Minimum verflacht sich und nach 72tägigem Altern bringt erst eine $\frac{1}{100}$ n-Lauge eine Veränderung der inneren Reibung hervor.

Diese Beziehungen sprechen mit größter Deutlichkeit dafür, daß sich in der alternden Stärkelösung der analoge Vorgang abspielt, den

man nach den Vorschriften der wiederholt genannten Forscher in kürzerer Zeit durch energischere Maßnahmen vollziehen kann. Gleichzeitig folgt aber aus diesen Ueberlegungen, daß das Bestreben durch Entaschen die sogenannte „reine" Stärke zu gewinnen, von vornherein das im nativen Stärkekorn vorhandene Kolloid derartig verändern muß, daß das neu entstehende Produkt durchaus nicht imstande ist, uns ein Bild der Reaktionsfähigkeit der ursprünglichen Stärkesubstanz zu liefern.

Lösungszustand reinster Kartoffelstärke.

Die große Empfindlichkeit des unveränderten Stärkekolloids läßt es nun sehr fraglich erscheinen, ob das, wenn auch noch so reine Stärke-Handelspräparat, durch die bei der technischen Gewinnung angewendeten Verfahren nicht bereits wesentlich verändert worden war. Es würde für eine schwache „Denaturierung" schon eine länger dauernde Berührung der Rohstärke mit nicht destilliertem Wasser genügen, aus welchem die Stärke manche basischen Bestandteile aufnehmen könnte, und dessen Salze mit dem phosphatreichen Imbibitionswasser der Rohstärke chemische Umsetzungen eingehen dürften, die zur Bildung schwer löslicher Niederschläge innerhalb des Rohproduktes führen können.

Die Verwendung von destilliertem Wasser zur Aufarbeitung der Rohstärke begegnet aber gleichfalls einem Einwande. Es wird nämlich in diesem Falle schon während des Schlämmprozesses ein großer Teil der dem Kohlehydrat adsorptiv anhaftenden Elektrolyte entfernt, außerdem aber könnte durch Hydrolyse im Sinne der Gleichung [1])

$$(C_6H_{10}O_5)_x(PO_4)_yK_z + HOH \rightleftarrows (C_6H_{10}O_5)_x(PO_4)_y{<}^{K_{z-1}}_{H} + KOH$$

ein Teil der Kationen aus dem organischen Komplex abgespalten werden. Diese Bedenken treten jedoch sehr in den Hintergrund gegen jene, die gegen die Verwendung von gewöhnlichem Brunnenwasser zu Schlämmzwecken der Rohstärke sprechen. Wie wir bereits zeigen konnten, spielen die adsorptiv festgehaltenen Elektrolyte im physikochemischen Zustande der Stärke keine Rolle im Vergleich zu den fester gebundenen; umgekehrt fanden wir aber auch durch später anzuführende Leitfähigkeitsmessungen, daß eine Hydrolyse im genannten Sinne nicht nachgewiesen werden kann.

[1]) Vgl. M. Samec, Kolloidchem. Beih. 4, 172 (1912).



Für die Selbstdarstellung der Stärke wählten wir die Kartoffeln, die sorgfältig gewaschen, geschält und unter destilliertem Wasser zerrieben wurden. Das so erhaltene Mehl wurde unter Wasser durch ausgekochte Tücher gepreßt und das „Filtrat" durch Dekantieren weißgewaschen. Die Rohstärke wurde nun einem Schlämmprozeß unterworfen derart, daß die Suspension mittels einer Zentrifugalpumpe aus einem Reservoir durch drei Gefäße bewegt wurde. Wir erhielten hierbei drei Fraktionen, von denen wir für die Untersuchung nur die mittlere verwendeten. Wie wir uns mikroskopisch überzeugen konnten, bestand diese aus ziemlich gleich großen Stärkekörnern ohne irgendwelche Bruchstücke des Zellmaterials. Diese Fraktion wurde in sehr dünner Schicht auf Filtrierpapier von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreit, dann im Luftstrome bei Zimmertemperatur getrocknet und repräsentierte ein weißes Pulver, daß mit Wasser aufgequollen eine rein blaue Jodfarbe liefert. Stickstoff war darin nicht nachweisbar. Im lufttrockenen Zustande enthielt unser Material 20,6 Proz. Wasser. Der Aschengehalt betrug 0,157 Proz. der Trockensubstanz.

Das physikochemische Verhalten dieser Stärke folgt aus der Tabelle V. Wie bei allen anderen Versuchen bestimmten wir auch hier die Leitfähigkeit und Säuerung in zwei-, die Viskosität in einprozentiger Lösung.

Tabelle V

Versuchs-Nr.	Leitfähigkeit	Säurenormalität	$\frac{t}{t_1}$ bei Gegenwart von	Normalität der Säure resp. Base		
				H_2O	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
I	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	HCl KOH	2,34	2,33 2,39	2,30 2,41
II	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	HCl KOH	1,56	1,55 1,63	1,53 1,65

Versuchs-Nr.	Leitfähigkeit	Säurenormalität	$\frac{t}{t_1}$ bei Gegenwart von	Normalität der Säure resp. Base		
				$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
I	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	HCl KOH	2,28 2,42	2,26 3,32	2,26 3,46
II	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	HCl KOH	1,53 1,67	1,53 1,83	1,53 1,97

Bei vollkommen identischer Behandlung liefert eine vor Berührung mit Elektrolyten sorgfältig geschützte Stärke wesentlich beweglichere Lösungen als die Handelsstärke; hierbei ist die Säureempfindlichkeit sehr gering, in der Laugenwirkung vermissen wir den komplizierten Gang der Reibungskurve (Fig. 13 und 14). Sehr auffällig ist auch die Divergenz zwischen den beiden Versuchen I und II, bei denen ein und dieselbe nur verschieden alte Stärke verwendet wurde. Beim Altern verhalten sich alle in Tabelle V gemessenen Stärkeelektrolytkonzentrationen im allgemeinen so, wie die entsprechenden Lösungen der Handelsstärke, weshalb wir von einer Wiedergabe der Zahlenwerte absehen.

Das Verhalten der von uns dargestellten Stärke entspricht unseren Erwartungen. Da wir von vornherein für peinlichen Ausschluß aller basischen Elemente Sorge getragen hatten, war vorauszusehen, daß eine so erhaltene Stärke geringere Anfangsviskosität zeigen müsse, als ein Präparat, das während seiner Darstellung etwa mit Basen oder Karbonaten in Berührung stand. Von Interesse war es nun zu erfahren, welchen Einfluß das gewöhnliche Brunnenwasser auf unser Produkt ausüben könne. Wir ließen zu diesem Zwecke unsere reine Stärke 60 Minuten mit dem Wiener Hochquell-Wasserleitungswasser in Berührung, filtrierten die Körner ab, verkleisterten und lösten sie dann mit destilliertem Wasser wie gewöhnlich (2 Stunden bei 120°). Die mit diesem Material gewonnenen Erfahrungen sind in Tabelle VI zusammengestellt und zeigen, daß die Zähigkeit durch diese Vorbehandlung bedeutend gestiegen ist, ebenso wie die Intensität der Beeinflussung durch Säuren oder Basen. Bei letzteren bedingen alle Konzentrationen eine Erhöhung der Viskosität, doch zeigt die Viskositätskurve zwischen $1 . 10^{-3}$ n und $5 . 10^{-4}$ n-Lauge eine noch deutlichere Richtungsänderung, als wir dies bei nativer Stärke beobachten konnten (Fig. 13, 14).

Tabelle VI

Viskosität einer mit Hochquellwasser vorbehandelten Kartoffelstärke.

H_2O	Art des Elektrolytes	Normalkonzentrationen				
		$1 . 10^{-4}$	$5 . 10^{-4}$	$1 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-3}$	$1 . 10^{-2}$
3,09	HCl	3,00	2,93	2,90	2,86	2,85
	KOH	3,00	3,16	3,26	4,93	

Im entgegengesetzten Sinne verschieben sich die Eigenschaften der selbstbereiteten Stärke bei Vorbehandlung mit HCl (Tabelle VII), doch ist die Veränderung derselben nur gering.

Tabelle VII

Leitfähigkeit = $3{,}15 . 10^{-5}$. Normalität des H-Ions = $5 . 10^{-4}$.

H_2O	Verhältnis der Durchlaufzeiten bei Gegenwart folgender Normalkonzentrationen der Säure resp. Base					
		$1 . 10^{-4}$	$5 . 10^{-4}$	$1 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-3}$	$1 . 10^{-2}$
1,49	HCl	1,47	1,46	1,44	1,44	1,44
	KOH	1,47	1,47	1,48	1,64	1,75

In der Leitfähigkeit und Säuerung stimmt die mit HCl vorbehandelte Stärke mit der von uns bereiteten nativen gänzlich überein; wie bei dieser erniedrigt HCl-Zusatz ein wenig die innere Reibung und stabilisiert sie zeitlich, wie wir aus Tabelle VIII und Fig. 11 entnehmen.

Tabelle VIII

Zeitliche Veränderung der Viskosität einer Lösung von selbstbereiteter mit HCl vorbehandelter Stärke.

Dauer des Alterns Tage	$\frac{t}{t_1}$ bei Gegenwart von			
	H_2O	$5 . 10^{-4}$ n HCl	$1 . 10^{-3}$ n HCl	$5 . 10^{-3}$ n HCl
0	1,49	1,46	1,44	1,44
4	1,41	1,46	1,44	1,44
8				
13	1,33	1,40	1,44	1,42
14				
37	1,25	1,39	1,42	1,40
40				

Dauer des Alterns Tage	$\frac{t}{t_1}$ bei Gegenwart von				
	H_2O	$1 . 10^{-4}$ n KOH	$5 . 10^{-4}$ n KOH	$1 . 10^{-3}$ n KOH	$5 . 10^{-3}$ n KOH
0	1,49	1,47	1,47	1,48	1,64
4	1,41				
8		1,46	1,46	1,47	1,49
13	1,33				
14		1,46	1,45	1,46	1,43
37	1,25				
40		1,42	1,32	1,45	1,43

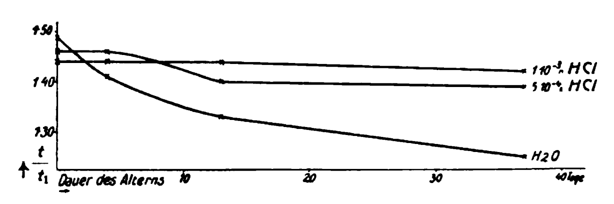


Fig. 11
HCl-Einfluß auf die zeitliche Veränderung der inneren Reibung selbstbereiteter, nach Wolff und Fernbach vorbehandelter Stärke.

Basen erhöhen die innere Reibung erst in höheren Konzentrationen (über $1 \cdot 10^{-3}$ n), wirken aber zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ n und $1 \cdot 10^{-3}$ n stabilisierend auf die Viskosität (Fig. 12).

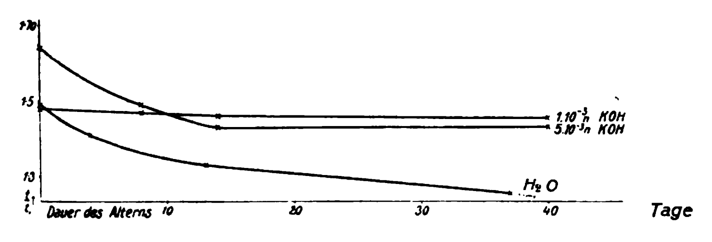


Fig. 12
KOH-Einfluß auf die zeitliche Veränderung der inneren Reibung selbstbereiteter, nach Wolff und Fernbach vorbehandelter Stärke.

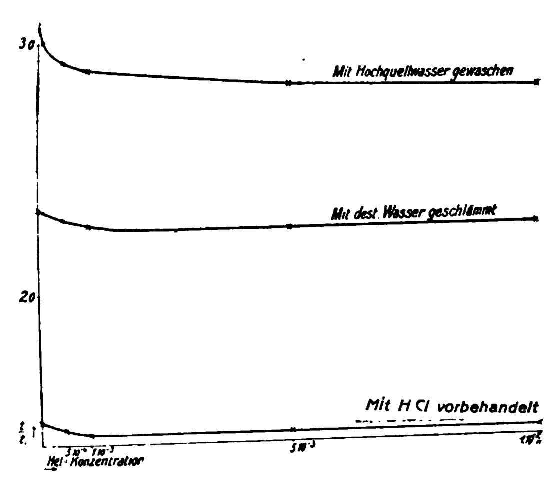


Fig. 13
HCl-Einfluß auf die Viskosität verschieden vorbehandelter selbstbereiteter Stärke.



Ein Vergleich der Einflüsse verschiedener Vorbehandlung auf die von uns dargestellte Stärke ergibt sich aus den Fig. 13 und 14. Es gelingt also, die Viskosität einer Stärkelösung (J. Wolff und A. Fernbach[1]) und die Empfindlichkeit derselben gegen Säuren und Basen nach Willkür zu erhöhen oder zu erniedrigen, je nachdem das Rohprodukt mit basischen oder sauren Medien vorgewaschen wird.

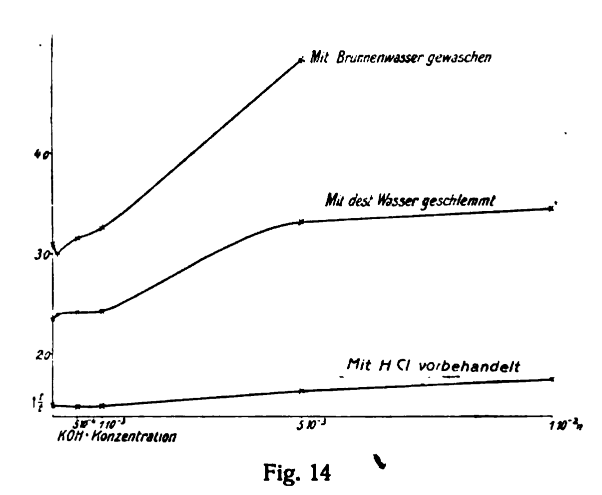


Fig. 14

KOH-Einfluß auf die Viskosität verschieden vorbehandelter selbstbereiteter Stärke.

Aus allen diesen Untersuchungen folgt, daß die technische Gewinnungsweise der Stärke, so schonend sie auch betrieben werden mag, das Naturprodukt entschieden verändert. Auf Kosten der basischen Bestandteile des Waschwassers wächst der Aschengehalt der Stärkekörner und ihr physikochemischer Charakter verschiebt sich in der Richtung gegen die Alkalistärke. Die Reaktionen des natürlichen Stärkekornes sind ohne Zweifel von denen, die wir an der Handelsstärke zu ermitteln imstande sind, verschieden. Am meisten nähert sich eine vorsichtig mit HCl vorbehandelte Stärke der wirklich unverändert nativen. Daß aber zwischen dem spontanen Alterungsprozeß, der künstlichen Entaschung und Sättigung mit gewissen Elektrolyten ein inniger Zusammenhang besteht, zeigt ein Vergleich der Fig. 7, 8 und 13, sowie 9, 10 und 14.

[1]) Compt. rend. **143**, 380 (1906).

Einfluß äußerer Bedingungen auf die Veränderung des Lösungszustandes.

Unsere bisher mitgeteilten Versuche brachten unter anderem ein überraschendes Ergebnis: Bei gleichen Umständen ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösung einer nach J. Wolff und A. Fernbach entaschten Stärke größer, als die der unveränderten Handelsstärke. Dieser paradoxe, doch reproduzierbare Befund kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß das basenärmere Stärkekorn während des Ueberganges in die Lösung mehr an seinem restlichen Elektrolytgehalt verliert, als das basenreichere Handelsstärkekorn. Daraus würde aber weiter folgen, daß der durch die Viskositätsabnahme und Leitfähigkeitszunahme gekennzeichnete Prozeß bereits während der Bereitung der Stärkelösung einsetzt, und daß das „Altern" nicht eine Umkehrung, sondern eine Fortsetzung des Lösungsvorganges ist. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch eine Reihe von Versuchen bestätigt, von denen wir vier in der Tabelle IX zahlenmäßig wiedergeben.

Es wurden hierzu vier zweiprozentige Stärkelösungen verschieden lange auf 120⁰ erhitzt, nach Ablauf der bemessenen Zeit rasch durch kaltes Wasser abgekühlt, filtriert und in gewohnter Weise untersucht.

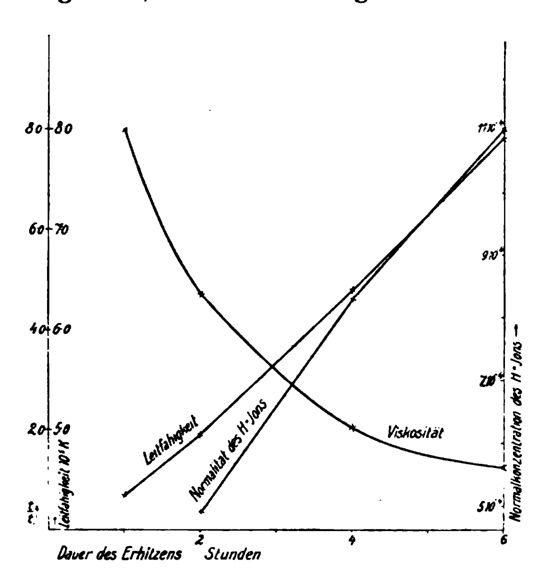


Fig. 15
Einfluß der Kochdauer auf die Viskosität, Leitfähigkeit und Säuerung einer Stärkelösung.

Tabelle IX

Physikochemische Merkmale verschieden lange erhitzter Lösungen unveränderter Handelsstärke.

Konzentration der Lösung = 2 Proz., Temperatur, bei der die Lösung erfolgte 120° C, Temperatur der Viskositäts- und Leitfähigkeitsbestimmung = 25° C, Wasserwert des Viskosimeters $\frac{284}{5}$ Sekunden.

Dauer des Erhitzens	Spez. Leitfähigkeit $\times 10^{-5}$	Normalität des H-Ions	$\frac{t}{t_1}$ einer einprozentigen Stärkelösung bei Gegenwart von				
			H_2O	1.10^{-4} n HCl	5.10^{-4} n HCl	1.10^{-3} n HCl	5.10^{-3} n HCl
1 Stunde	4,33	—	7,93	5,28	4,88	4,68	4,60
2 Stunden	4,95	$4{,}9 . 10^{-4}$	4,34	4,15	3,83	3,60	3,20
4 „	6,40	$8{,}3 . 10^{-4}$	2,02	2,00	2,00	2,00	1,98
6 „	7,88	$1{,}1 . 10^{-3}$	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46
				$\frac{t}{t_1}$ einer einprozentigen Stärkelösung bei Gegenwart von			
				1.10^{-4} n KOH	5.10^{-4} n KOH	1.10^{-3} n KOH	5.10^{-3} n KOH
1 Stunde				7,74	9,11	7,98	7,41
2 Stunden				4,51	5,36	5,23	6,69
4 „				2,03	2,06	2,08	2,69
6 „				1,46	1,46	1,64	1,78

Aus diesen Versuchen geht die von vornherein wahrscheinliche, doch bisher nicht in diesem Sinne ausgewertete Tatsache hervor, daß bei zunehmender Dauer des Erhitzens die Viskosität der Stärkelösung abnimmt, daß aber auch hier symbat die Leitfähigkeit zunimmt und die Konzentration des H-Ions wächst (Fig. 15).

Genau so gut, wie beim fortschreitenden Entaschen oder Altern, wird auch bei verschieden langem Erhitzen hohe innere Reibung von einer großen Säure- und Basenempfindlichkeit begleitet, die bei abnehmender Viskosität der Stärkelösung sinkt. Auch hier ist die Verschiedenheit im Säureeinfluß nur quantitativ, während die Viskositätskurven der Basenwirkung viel größere Unterschiede untereinander zeigen (Fig. 16 u. 17).

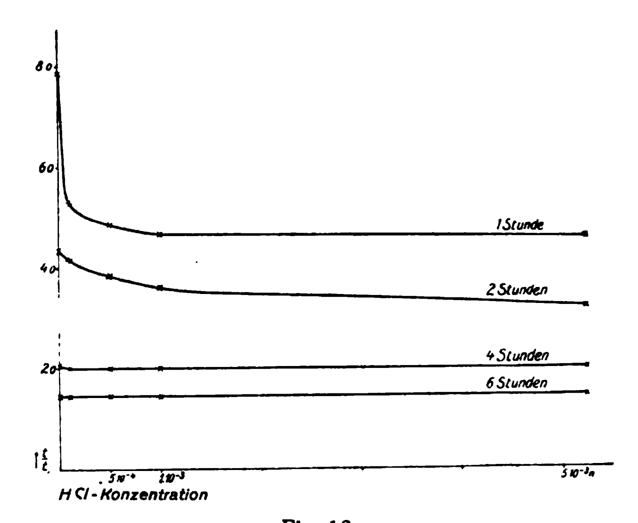


Fig. 16
HCl-Wirkung auf die innere Reibung verschieden lange gekochter Stärkelösungen.

Die Art der Säurewirkung auf verschieden lang gekochte Stärke ist allen anderen diesbezüglichen Beobachtungen analog: mehr oder weniger ausgiebige Reibungserniedrigung bei ein- oder zweistündig gekochter Lösung, kaum nachweisbare Viskositätsdepression nach vierstündigem Erhitzen und durch Zähigkeitsmessungen überhaupt nicht mehr feststellbare Veränderung nach sechsstündiger Erwärmungsdauer.

Die Laugen bedingen in hochviskosen Lösungen eine anfängliche Zunahme der inneren Reibung, eine darauffolgende Abnahme und nach einem Minimum einen abermaligen Anstieg derselben. Während

das Minimum nach einstündigem Erhitzen bei $5 \cdot 10^{-3}$ n KOH liegt, verschiebt es sich nach zwei Stunden bis $1 \cdot 10^{-3}$ n. Bei vier und sechs Stunden überhitzter Stärke bringen verdünnte Laugen keine sicher feststellbare Zähigkeitsänderung hervor.

Im allgemeinen schließen sich die Eigenschaften verschieden lange erhitzter Stärkelösungen an die der verschieden lange bei 25° gealterten sehr nahe an. Im Verhalten Säuren gegenüber ist zwischen beiden überhaupt ein tiefer gehender Unterschied nicht feststellbar, im Verhalten zu Laugen nur insofern, als wir bei der Variation der Kochdauer den einen Augenblick, wo das erste Maximum der Laugenwirkung verschwunden ist, das Minimum aber noch erhalten blieb, gerade nicht antrafen.

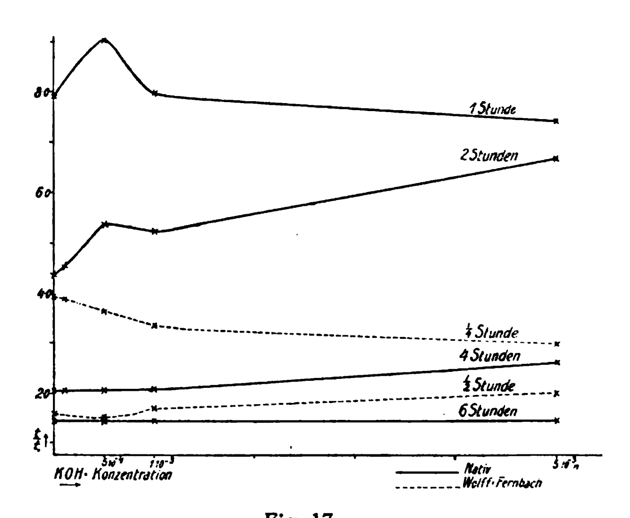


Fig. 17

KOH-Wirkung auf die innere Reibung verschieden lange gekochter Stärkelösungen.

Tabelle X

Einfluß von KOH auf verschieden lange erhitzte Lösungen einer mit HCl vorbehandelten Stärke.

(Versuchsbedingungen wie Tabelle IX.)

Dauer des Erhitzens	Verhältnis der Durchlaufzeiten bei Gegenwart von					
	H_2O	$5 \cdot 10^{-5}$n KOH	$1 \cdot 10^{-4}$n KOH	$5 \cdot 10^{-4}$n KOH	$1 \cdot 10^{-3}$n KOH	$5 \cdot 10^{-3}$n KOH
¼ Stunde	3,91	3,89	3,85	3,61	3,34	2,99
½ Stunde	1,56	1,55	1,51	1,62	1,69	2,00

Die sonderbare Veränderung des Laugeneinflusses auf die innere Reibung der Stärkelösung tritt auch bei der Wolff-Fernbach-Stärke auf (Tab. X, Fig. 17).

Da sich die mit HCl vorbehandelte Stärke bei Erwärmen viel schneller verändert als die native, erhitzten wir die zweiprozentige Lösung derselben nur ¼ bzw. ½ Stunde und erhielten so Lösungen, die in ihrer inneren Reibung den viel länger gekochten Handelsstärkelösungen nachstehen, dessenungeachtet aber eine sehr große Laugenempfindlichkeit zeigen. So beträgt die durch eine $5 . 10^{-3}$n KOH hervorgerufene Viskositätsabnahme bei einer einstündig gekochten Handelsstärke 6,6 Proz. der inneren Reibung in wässeriger Lösung, bei ¼ Stunde erhitzter Wolff-Fernbach-Stärke 23,5 Proz. Hingegen ist ein Maximum der Laugenwirkung bei der mit HCl entaschten Stärke bisher nicht gefunden worden.

Die höhere Reaktionsfähigkeit der Wolff-Fernbach-Stärke mit Basen bietet an und für sich nichts Ueberraschendes, da ja diese Stärke durch Vorbehandlung mit HCl vorwiegend ihre basischen Aschenbestandteile verloren hat. Eine nähere Diskussion der Kurvenformen soll einer besonderen Arbeit über Alkalistärke vorbehalten werden.

Tabelle XI

Physikochemische Merkmale verschieden vorbehandelter Stärke nach einstündigem Lösen bei 150°.

Art der Stärke	Spez. Leitf. $2 . 10^{-5}$	Norm. des H-Ions	Verhältnis der Durchlaufzeiten bei Gegenwart von				
			H_2O	$1 . 10^{-4}$n HCl	$5 . 10^{-4}$n HCl	$1 . 10^{-3}$n HCl	$5 . 10^{-3}$n HCl
Handelsstke.	5,0	$5,8 . 10^{-4}$	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74
Wolff-Fernbach	9,3	$1,14 . 10^{-3}$	1,06	1,06	1,05	1,05	1,05
Malfitano	10,0	$6 . 10^{-4}$	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13

Art der Stärke	Spez. Leitf. $2 . 10^{-5}$	Norm. des H-Ions	Verhältnis der Durchlaufzeiten bei Gegenwart von			
			$1 . 10^{-4}$n KOH	$5 . 10^{-4}$n KOH	$1 . 10^{-3}$n KOH	$5 . 10^{-3}$n KOH
Handelsstke.	5,0	$5,8 . 10^{-4}$	1,74	1,76	1,79	2,24
Wolff-Fernbach	9,3	$1,14 . 10^{-3}$	1,06	1,06	1,06	1,06
Malfitano	10,0	$6 . 10^{-4}$	1,13	1,13	1,14	1,14

Aehnlich wie eine Verlängerung der Kochdauer die Viskosität sowie die Säure- und Basenempfindlichkeit verringert, bewirkt auch eine Steigerung der Temperatur eine gleichsinnige Verschiebung dieser Eigenschaften (Tabelle XI).

Die Leitfähigkeit der bei 150° bereiteten Lösungen bleibt im großen und ganzen von jener Größenordnung, wie wir sie nach zweistündigem Halten bei 120° zu finden gewöhnt sind und nimmt von der Handelsstärke gegen die Malfitano-Stärke zu. Auch der Säuregehalt ist bei der nativen und der durch Ausfrieren gereinigten Stärke nur um weniges größer als bei Lösungen, die wir bei 120° erhalten haben; die Wolff-Fernbach-Stärke aber ist viel stärker saurer. Die Viskositäten sind im Vergleich zu den bei 120° bereiteten Lösungen viel niedriger und zeigen keine Abhängigkeit von der Gegenwart und Konzentration der Säure; Lauge verändert nur bei nativer Stärke in höheren Konzentrationen die innere Reibung.

Ein einstündiges Erhitzen auf 150° bringt bei der nativen Stärke jenen Effekt hervor, den man bei 120° nach 4—6 Stunden erreicht. Bei der Wolff-Fernbach-Stärke ist der Zersetzungsprozeß viel weiter fortgeschritten als nach Erhitzen auf 120°. Nicht nur insofern, als die Viskosität dieser Lösung den niedrigsten von uns überhaupt beobachteten Wert zeigt; auch die violette Jodfarbe dieser Stärke deutet auf eine tiefergreifende Veränderung der Substanz hin.

Vergleichen wir die Säure- und Basenwirkung auf unsere unter verschiedenen Umständen gewonnenen Stärkelösungen (Fig. 7, 8, 13, 16 resp. 9, 10, 14, 17), so erscheint es wohl außer Zweifel, daß beim Entaschen sowie beim Altern und Lösen ein und derselbe Prozeß für die Veränderung einer Reihe von Eigenschaften verantwortlich gemacht werden muß. Unterschieden sind die drei Vorgänge vor allem durch die Geschwindigkeit mit der bei jedem einzelnen von ihnen die beschriebenen Zustandsänderungen erfolgen.

Physikochemische Charakteristik des durch die Viskositätsabnahme gekennzeichneten Vorganges.

I.

Für eine nähere physikochemische Charakteristik der durch die Reibungsabnahme gekennzeichneten Veränderung der Stärke ist am besten der „Lösungsprozeß" geeignet, da er am ehesten die Möglichkeit exakten Arbeitens bietet und in kürzester Zeit abläuft. Seine

Abhängigkeit von der Temperatur folgt zum Teil aus Tabelle IX und XI, doch war es nötig, das bisher mitgeteilte experimentelle Material in mancher Richtung zu ergänzen.

Unsere Messungen zeigen zur Genüge, daß die Reibungsabnahme der Stärkelösung und die Veränderung im Reaktionsvermögen mit Säuren und Basen ausgesprochen symbat verlaufen, so daß aus der Kenntnis der einen Beziehung mit großer Annäherung auf die andere geschlossen werden kann. In dieser Voraussetzung reicht es für viele der weiteren Untersuchungen aus, bloß die innere Reibung der wässerigen Stärkelösung zu verfolgen, um schon daraus ziemlich weitgehende Schlüsse auf das sonstige Verhalten derselben ziehen zu können.

Um den Einfluß der Konzentration der Lösung auf den Viskositätsabfall kennen zu lernen, erhitzten wir einen ein-, zwei- und vierprozentigen Stärkekleister in unserem Metallautoklaven auf 120° und entnahmen in bestimmten Zeitintervallen Flüssigkeitsproben. Hierzu wurde die Druckflasche mit kaltem Wasser abgeschreckt, einige Kubikzentimeter der Lösung herausgenommen und der Rest weiter erhitzt. Bei jeder Entnahme der Probe waren 4—5 Minuten verflossen, während welcher Zeit die im Autoklaven zurückbleibende Lösung nur etwa 80° heiß war. Es wurde dafür Sorge getragen, daß sich nach dem Wiedereinbringen der Druckflasche ins Paraffinbad die Versuchstemperatur innerhalb der kürzesten Zeit (etwa drei Minuten) einstellte. Zur Viskositätsmessung wurde die Probe auf 1 Proz. Stärkegehalt gebracht.

Tabelle XII
Viskositätsabnahme verschieden konzentrierter Stärkelösung bei 120° C.

Konzentration der Lösung	Verhältnis der Durchlaufzeiten nach						
Proz.	15 Min.	30 Min.	1 Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
1	31,69	18,52	6,08	2,11	1,40	1,28	1,27
2	11,92	9,45	5,91	3,22	1,70	1,39	1,27
4	9,34	7,47	5,40	2,84	1,87	1,44	—

Tabelle XII und Fig. 18 geben eine Uebersicht über die hierbei gewonnenen Resultate. Die Geschwindigkeit der Viskositätsabnahme scheint anfangs um so größer zu sein, je größer die verwendete Stärkekonzentration war. Diese ersten Werte sind jedoch insofern unsicher, als es nicht ganz gleichgültig ist, auf welchem Wege man

zu der für die Reibungsbestimmung gewählten einprozentigen Stärkelösung kommt. In einem Falle wurde von vornherein eine einprozentige Lösung bereitet und ohne Verdünnung auf ihren Reibungskoeffizienten untersucht. Im zweiten Falle wurde eine zweiprozentige, im dritten eine vierprozentige Lösung auf 1 Proz. verdünnt. Solange die innere Reibung sehr groß ist, die Lösung also eine mehr gallertige Konsistenz besitzt, kann eine derartige Verschiedenheit in der Bereitungsweise der gewünschten Lösung zu großen Abweichungen der inneren Reibung führen.

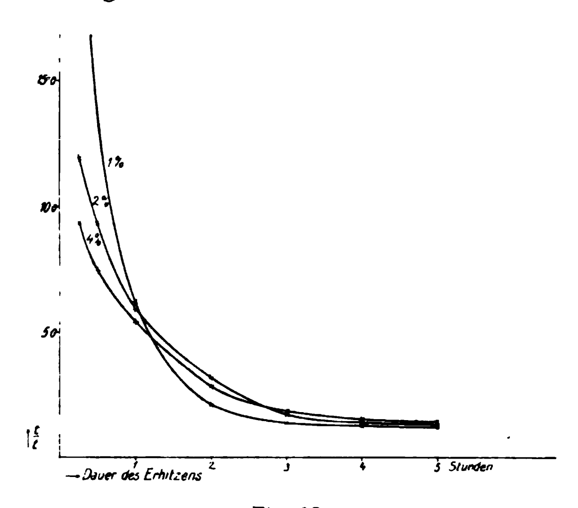


Fig. 18
Viskositätsabnahme verschieden konzentrierter Stärkelösung bei 120° C.

Von der ersten Stunde angefangen laufen die drei Viskositätskurven sehr nahe nebeneinander, so daß in großen Zügen in gleichen Zeiten gleiche Bruchteile der jeder Lösung zukommenden Viskosität vernichtet werden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Viskositätsabfalls folgt aus Tabelle XIII und Fig. 19. Es wurde hierzu eine einprozentige Stärkelösung bei 120° und bei 100° erhitzt und in der vorher beschriebenen Weise in bestimmten Intervallen auf ihre innere Reibung geprüft. Da bei 100° während der ersten Stunden die Lösung überaus zähe ist, verglichen wir ihre Viskosität anfangs durch Ausfließenlassen der Lösung aus einer 5 ccm Pipette, deren „Wasserwert" $\frac{15}{5}$ Sekunden betrug. Erst nach zweistündigem Kochen war es möglich, zur Messung der Zähigkeit unser sonst gebrauchtes

Viskosimeter mit dem Wasserwert $\frac{284}{5}$ zu verwenden. Die so gewonnenen $\frac{t}{t_1}$-Werte sind absolut nicht vergleichbar miteinander, da bei hochviskosen Stärkelösungen der Querschnitt der Ausflußkapillare den $\frac{t}{t_1}$-Wert außerordentlich ändern kann. So fanden wir z. B. bei einer bestimmten Stärkelösung mit einem Viskosimeter vom Wasserwerte $\frac{508}{5}$ Sek. $\frac{t}{t_1} = 11{,}36$ mit einem anderen vom Wasserwerte $\frac{256}{5}$ Sek. $\frac{t}{t_1} = 3{,}62$[1]). Aus diesem Grunde verwendeten wir immer Reibungsröhren mit gleich weiter Kapillare und variierten die Ausflußzeiten durch Wahl verschieden großer Viskosimeterbirnen. Wie wir uns durch mehrere Messungen überzeugt haben, betragen die mit der Pipette gewonnenen $\frac{t}{t_1}$-Werte fast genau den zehnten Teil der mit dem Viskosimeter $\frac{284}{5}$ gemessenen. In der Tabelle sind die mit der Pipette gewonnenen verzehnfachten $\frac{t}{t_1}$-Werte eingeklammert.

Tabelle XIII

Einfluß der Temperatur auf den Viskositätsabfall einer einprozentigen Stärkelösung.

Temp. Grad	Verhältnis der Durchlaufzeiten nach								
	15 Min.	30 Min.	1 Std.	$1^1/_2$ Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	18 Std.	25 Std.
100	(116)	(79)	(61)	(30)	22,36 (2,2)	18,22 (1,8)	—	1,81	1,45
120	31,69	18,52	6,08	—	2,11	1,40	1,28	—	1,15

Trotz der Schwierigkeit der Viskositätsmessung zeigen die beiden Kurven sehr deutlich den großen Einfluß, den die Temperatur auf

[1]) Diese enormen Differenzen könnten vielleicht unter anderem darin ihren Grund haben, daß in den hochviskosen Lösungen noch einzelne gequollene, miteinander verklebte Stärkekörner existieren, die auch mikroskopisch unsichtbar den Durchfluß durch die Kapillare behindern. Solche Lösungen zeigen faktisch bei wiederholten Viskositätsmessungen immer niedrigere Werte des $\frac{t}{t_1}$, eine Erscheinung, die durch starkes Schütteln beschleunigt werden kann.

die Geschwindigkeit der Viskositätsabnahme hat. Der $\frac{t}{t_1}$-Wert von 1,4 wird bei 100° nach 25 Stunden erreicht, bei 120° bereits nach 3 Stunden, so daß eine Steigerung der Temperatur um 20° hier die Abfallsgeschwindigkeit verachtfacht.

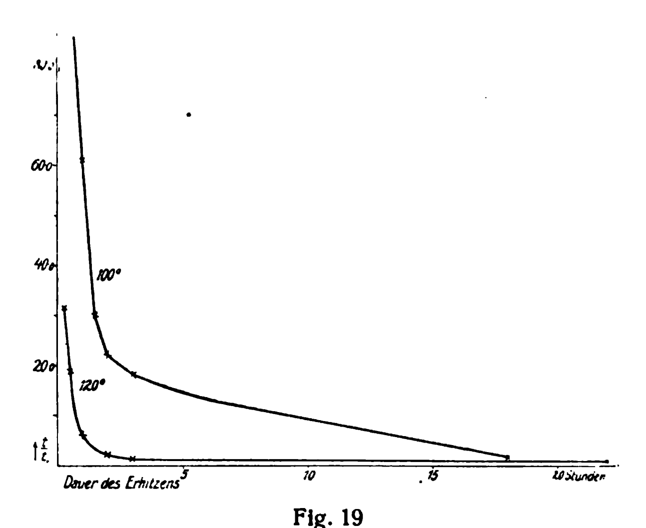


Fig. 19

Einfluß der Temperatur und Dauer des Erhitzens auf den Viskositätsabfall einer einprozentigen Stärke.

Auch die Art der Vorbehandlung ist für den beim Lösen erfolgenden Viskositätsabfall verantwortlich zu machen. Dies folgt aus einer Reihe von diesbezüglichen an der Wolff-Fernbach-Stärke gesammelten Erfahrungen, von denen wir eine Messungsreihe in Tabelle XIV und Fig. 20 wiedergeben.

Tabelle XIV

Einfluß der Vorbehandlung auf den Viskositätsabfall bei 120°.

Art der Stärke	Verhältnis der Durchlaufzeiten nach				
	15 Min.	30 Min.	1 Std.	2 Std.	3 Std.
Nativ	11,92	8,70	5,91	3,22	1,70
Wolff-Fernbach	3,40	2,62	1,95	1,43	1,33

Daß die Vorbehandlung der Stärkekörner mit HCl die Viskosität der wässerigen Lösung dieser Stärke bedeutend erniedrigt, ist ja be-

kannt. Der Grund dafür könnte in zwei Umständen gesucht werden. Es besitzt entweder die bei der HCl-Behandlung entstehende „Substanz“ in Lösung selbst eine soviel kleinere Viskosität, als ihre im natürlichen Korn enthaltene „Muttersubstanz“, oder die Lösungen der zwei „Stoffe“ haben eine annähernd gleiche innere Reibung, nur ist die Resistenz derselben gegen den Reibungsverlust eine verschiedene. Deshalb ist nicht nur der absolute Wert der Viskosität für uns von Interesse, sondern auch die Form der Verflüssigungskurve.

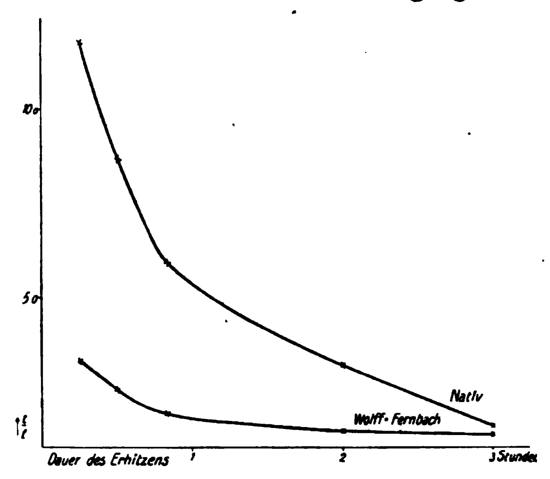


Fig. 20
Einfluß der Vorbehandlung auf den Viskositätsabfall bei 120°.

Fig. 20 zeigt, daß von der ersten Viertelstunde an die native Stärke eine viskosere Lösung besitzt, als die nach Wolff-Fernbach entaschte; eine Antwort auf die eben gestellte Frage liefert sie uns aber nicht, da ja der Anfangspunkt unserer Kurven nicht bekannt ist, indem wir vorläufig nicht einmal wissen, in welchem zwischen der Verkleisterung und beginnenden Lösung liegenden Zeitpunkt unser Prozeß eigentlich beginnt. Soweit unsere Erfahrung reicht, ist der nach der auf S. 143 angegebenen Methode bereitete Kleister beider Stärkearten ziemlich gleich steif, und wenn dies der Anfangspunkt des Viskositätsabfalls ist, müßte die Wolff-Fernbach-Stärke eine ganz außerordentlich viel größere Verflüssigungsgeschwindigkeit haben als die native. Der Grund hierfür muß nicht einmal in einer soviel größeren Unbeständigkeit der Wolff-Fernbach-Stärke liegen, sondern könnte in der durch die Vorbehandlung mit HCl veränderten Reaktion der Lösung zu suchen sein.

Der mit der Handelsstärke bereitete Kleister reagiert gegen Phenolphthalein schwach sauer, gegen Methylorange basisch (Wolff-Fernbach)[1]. Die Vorbehandlung mit einer Säure steigert die Azidität der Lösung und es wäre denkbar, daß nicht so sehr die Unbeständigkeit der Substanz, wie die Steigerung der H-Ionenkonzentration für den schnelleren Viskositätsverlust verantwortlich ist. Der ganze Vorgang würde dann den Charakter einer Autokatalyse tragen.

Dadurch wird nun für uns die Frage aktuell wie überhaupt Säuren und Basen den Viskositätsabfall beeinflussen. Diese Frage ist durch unsere zahlreichen „statischen" Messungen über die Veränderung der inneren Reibung durch Säure- und Laugenzusatz kaum berührt. Bei allen diesen Messungen handelte es sich um die momentane Reibungsänderung einer Stärkelösung durch Elektrolyte, und nur der Einfluß der Säuren und Basen auf die Art der Alterungskurve streift die momentane Frage. Da hierbei jedoch sekundäre Prozesse die Resultate trüben (siehe theoretischer Teil S. 208/9), können diese Beobachtungen nur mit Vorsicht diskutiert werden. Wie aus Fig. 4 hervorgeht, erhöht eine 1.10^{-4}n HCl die Geschwindigkeit der zeitlichen Viskositätsabnahme, höhere Säurekonzentrationen vermindern sie außerordentlich, doch nimmt die verflüssigende Wirkung von 1.10^{-3}n gegen 5.10^{-3}n HCl wieder zu. Bei Basen ist innerhalb 30 Tagen eine so deutliche Wirkung auf die „Alterungs"geschwindigkeit nicht feststellbar, doch ist aus unserer Mitteilung über die Lösungsstabilität Tab. VII ersichtlich, daß auch Laugen unter Umständen den Verflüssigungsprozeß beschleunigen können.

Viel deutlicher gehen die Einflüsse der Reaktion des Mediums auf den Viskositätsabfall aus Tabelle XV und Fig. 21 hervor. Wir brachten hierzu je 2 g Stärke in 100 ccm Wasser bzw. 1.10^{-3}n HCl oder gleich konzentrierte KOH. Die Kleister wurden bei 120° erhitzt und zeitweise durch Entnahme von Proben nach Verdünnung auf 1 Proz. auf ihre Viskosität geprüft.

Diese Versuchsreihe brachte das bisher unseres Wissens nie festgestellte Ergebnis, daß nicht nur Wasserstoffionen, sondern auch Hydroxylionen die Verflüssigungsgeschwindigkeit erhöhen. Ganz eigenartig ist das Verhalten der Stärke im basischen Medium. Innerhalb der ersten Stunde tritt eine eigentümliche Entmischung ein; es scheiden sich spezifisch leichte stark gequollene Partikel ab, die sich bei starkem Schütteln oder längerem Erhitzen gänzlich in der Lösung

[1] J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. **140**, 1403 (1905).

verteilen lassen, so daß alsbald eine anscheinend homogene Lösung resultiert. Dieses Koagulum dürfte wohl mit der von Z. Grużewska[1]) in starken Laugen beobachteten Abscheidung von „Amylopektin" identisch sein. In saurem Lösungsmittel ist schon innerhalb der ersten Stunde die hohe innere Reibung verschwunden; es tritt hierbei eine schwache Gelbfärbung auf, die wir auch bei sehr langer (über 24 Stunden) Kochdauer mit Wasser oder in etwa 12 Stunden bei basischen Medien beobachtet haben.

Tabelle XV

Einfluß von Säuren und Basen auf den Viskositätsabfall bei 120°.

Lösungsmittel	Verhältnis der Durchlaufzeiten nach		
	1 Stunde	3 Stunden	5 Stunden
Wasser	10,28	7,29	5,77
1.10^{-3} KOH	11,52	4,61	3,95
1.10^{-3} HCl	1,79	1,17	1,06

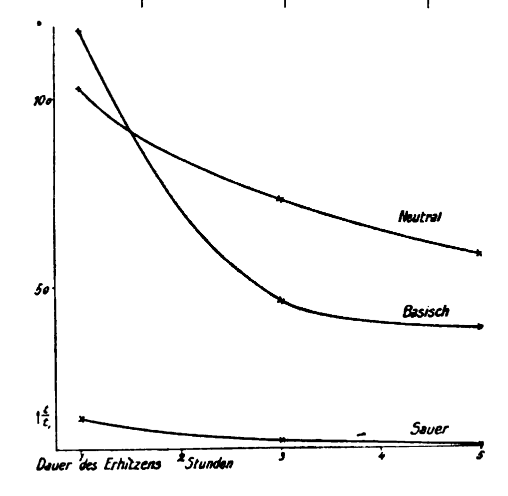


Fig. 21

Einfluß der Reaktion des Mediums auf den Viskositätsabfall bei 120°.

Diese Befunde machen es nun nicht unwahrscheinlich, daß die Wolff-Fernbach-Stärke als solche wohl befähigt wäre, zähe Lösungen zu liefern, daß aber die saure Reaktion durch rasche Zerstörung der viskosen Substanz die Lösung verflüssigt.

[1]) Z. Grużewska, Compt. rend. 152, 785 (1911).

Tabelle XVI

Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die zeitliche Viskositätsabnahme der Stärkelösung.

Konzentration der alternden Lösung	Dauer des Alterns	Verhältnis der Durchlaufzeiten der auf 1 Proz. verdünnten Lösung nach dem Altern bei					
Proz.	Tage	15° C		35° C		58° C	
1	0	opaleszent	3,15	opaleszent	3,15	opaleszent	3,15
	1	„	3,10	trübe	3,09	stark trübe	3,03
	4	„	2,95	„	2,95	„ „	2,53
	11	stark opaleszent	2,72	stärker trübe	2,79	sehr stark trübe	1,89
	20	fast klar, körnige Fällung	2,46	„ „	2,65	„ „ „	1,55
	31	fast klar	2,14	weniger trübe	2,54		1,45
2	0	opaleszent	3,15	opaleszent	3,15	opaleszent	3,15
	1	„	3,16	trübe	3,06	stark trübe	2,93
	4	opaleszent bis trübe	3,08	sehr trübe	2,97		
	11	„ „ „	2,88	stärker trübe	2,96		
	20	„ „ „	2,72	klarer	2,95		
	31	„ „ „	2,53		2,95		
4	0	opaleszent	3,15	opaleszent	3,15	opaleszent	3,15
	1	sehr trübe	2,92	klar	3,12	trübe	3,17
	4	kleisterartige Entmischung		fast klar	2,95	„	
	11	kleisterartige Fällung		opaleszent	2,34	trübe, körnige Fällung	2,58
	20	„ „		leicht opaleszent	1,83	„ „ „	2,44
	31	sehr trübe	2,26		1,71		

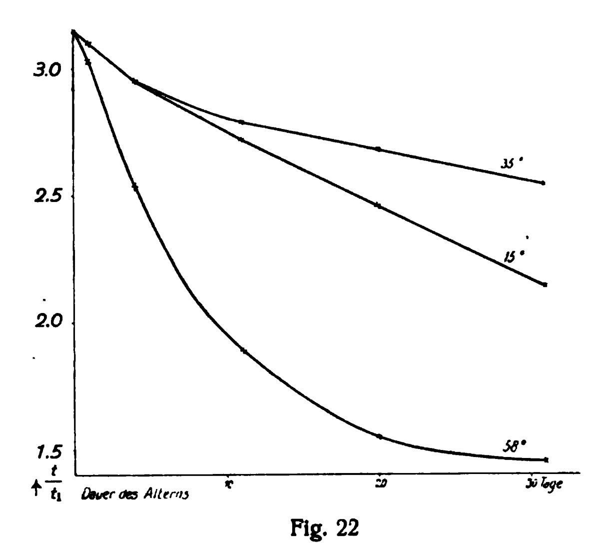


Fig. 22
Zeitliche Abnahme der inneren Reibung einer einprozentigen Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

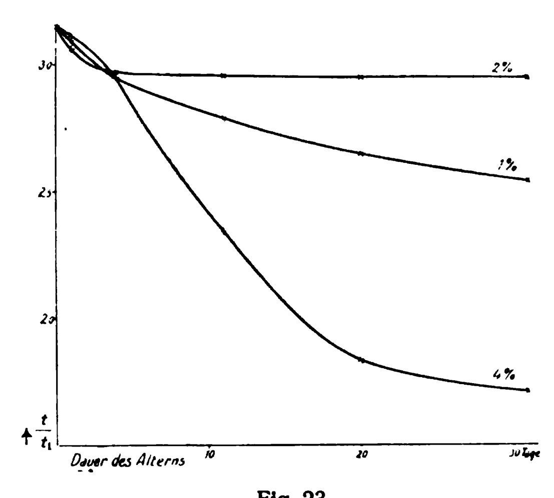


Fig. 23
Zeitliche Abnahme der inneren Reibung verschieden konzentrierter Stärkelösung bei 35° C.

Eine weitere Ergänzung finden die in Tabelle XII und XIII mitgeteilten Versuchsergebnisse durch die Beobachtungen der Tabelle XVI, zu deren Ermittelung wir eine durch zwei Stunden bei 120° bereitete vierprozentige Stärkelösung zum Teil unverdünnt zum Teil auf 2 Proz. oder 1 Proz. verdünnt bei verschiedenen Temperaturen unter Toluol

„altern" ließen, und deren Viskosität in einprozentiger Lösung bei 25° C bestimmten.

Während bei Temperaturen über 60° die Abnahme der inneren Reibung im allgemeinen um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur ist und von der Stärkekonzentration nicht sehr wesentlich abhängt, kompliziert sich das Bild des Viskositätsabfalls außerordentlich bei niedrigen Temperaturen. Aus Tabelle XV ist keine einsinnige Abhängigkeit der Reibungsabnahme von der Temperatur und Konzentration zu entnehmen (Fig. 22 u. 23). Bei niederen Konzentrationen der alternden Lösung begünstigt höhere Temperatur (58° C) die Zähigkeitsabnahme, bei vierprozentiger Lösung hingegen verliert die Stärke in der Kälte rascher ihre hohe innere Reibung als in der Wärme. Daß für diesen Reibungsabfall bei verschiedenen Bedingungen verschiedene Faktoren maßgebend sind, folgt sehr klar aus dem Aussehen der einzelnen Lösungen. Die Anfangslösung ist deutlich opaleszent. Mit der Zeit nimmt die Trübung fast ausnahmslos zu, kann aber gegen Ende des Alterungsprozesses wieder abnehmen. Allmählich tritt in allen Lösungen eine Flockung auf, die jedoch sehr verschieden aussieht. In der Kälte ist das Koagulum hochgequollen, bei konzentrierten Lösungen zeigt es das Aussehen eines dicken Kleisters; bei höherer Temperatur ist die Fällung körnig, event. mit krümeligen Partikeln vermengt. Oberhalb 90° erfolgt nunmehr eine schwache Fällung (auch bei 120°!); hierbei klärt sich die Lösung und nimmt bei noch höheren Temperaturen oder nach längerer Erhitzungsdauer allmählich eine Gelbfärbung an. Auf die Details dieser Erscheinungen kommen wir bei der theoretischen Zusammenfassung zurück.

Trotz der beschriebenen einzelnen Komplikationen können wir in den Tabellen XII, XIII, XVI doch eine ausgesprochene Kontinuität zwischen dem Lösungs- und Alterungsvorgang verfolgen, so daß tatsächlich das „Altern" nur eine langsame Fortsetzung des „Lösens" ist. Dadurch tritt aber die Aufgabe an uns heran, den eigentlichen Beginn der fraglichen Zustandsänderung zu finden, und so genügte es nicht mehr, von einer Stärkelösung oder dem Stärkekleister auszugehen, die Untersuchung mußte vielmehr wieder beim Stärkekorn begonnen werden.

Das Hauptmerkmal des von uns studierten Prozesses ist eine durch die Viskositätsabnahme gekennzeichnete Veränderung der Hydrophilie der Stärkesubstanz und dieses Merkmal mußte auch bei der Feststellung des Reaktionsbeginns im Auge behalten werden.

Wenn die innere Reibung schon beim Kleister nur schwer zum Vergleich des Wasserbindungsvermögens herangezogen werden konnte, so versagt sie natürlich ganz im Augenblick, wo es sich um das native Stärkekorn handelt, das mit Wasser nur grobe Suspensionen liefert.

Wie wir bereits in der Untersuchung über die Lösungsquellung[1]) angedeutet haben, gelingt es durch Bestimmung des Gewichtes oder, im Anschlusse an W. Harrison[2]), des Volumens der mit H_2O im Gleichgewichte befindlichen Stärkekörner, einen Aufschluß über den Hydratationsgrad (Quellungszustand) derselben zu erhalten. Es wird eben unter sonst gleichen Umständen das Stärkekorn um so mehr Wasser aufnehmen, je größer das Wasserbindungsvermögen der Stärkesubstanz ist.

Unter Benutzung dieses Gedankens brachten wir je 0,2 g Stärke (lufttrocken) in graduierten Röhrchen mit 10 ccm H_2O bei verschiedener Temperatur unter Rühren zusammen und bestimmten durch Zentrifugieren nach drei Stunden das Volumen der gequollenen Körner (Fig. 24).

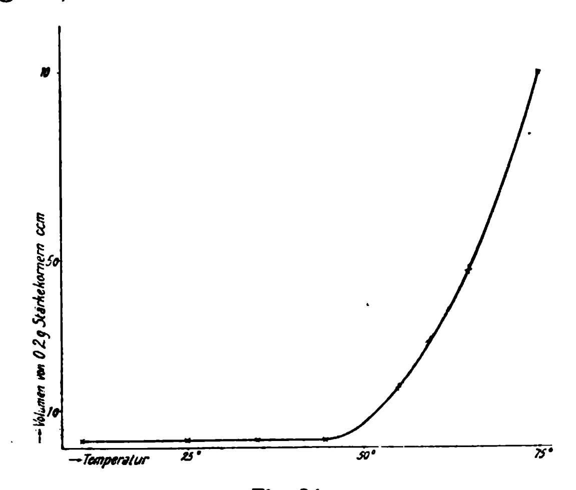


Fig. 24
Volumen der bei verschiedener Temperatur gequollenen Stärkekörner[3]).

Die hierbei erhaltene Kurve bestätigt unsere bei den zitierten Quellungsstudien gesammelte Erfahrung, daß das Eintreten der

[1]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. 3, 123 (1911).
[2]) W. Harrison, Journ. of the Soc. of Dyers and colourists (April 1911).
[3]) Nach Versuchen von M. Samec und R. Böhm.

Quellung an eine höhere Temperatur gebunden ist, unterhalb welcher auch bei sehr langer Benetzungsdauer keine merkliche Volumänderung des Stärkekorns auftritt.

Im Hinblick darauf liegt es nahe, den Beginn der von uns studierten Zustandsänderung in den Quellungspunkt zu verlegen oder vielmehr im Quellungspunkt jene Temperatur zu erblicken, bei der die fraglichen Vorgänge mit nennenswerter Geschwindigkeit einsetzen. Eine weitere Stütze findet diese Ansicht in den folgenden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von wässerigen Stärkesuspensionen.

II.

Unsere bisherigen Untersuchungen machten die bereits früher (II. Mitteilung) vertretene Ansicht, daß ein besonderer Komplex von „Stärkesubstanz" und Elektrolyt eine Reihe von Eigenschaften der Stärkelösung bestimmt, immer wahrscheinlicher. Dadurch wurde das Problem des Elektrolytwandels bei diesen Stärkelösungen immer mehr in den Vordergrund gerückt und wir suchten dasselbe durch eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen dem Verständnis näher zu bringen. Vor allem galt es die bekannte Tatsache, daß das Stärkekorn seine Elektrolyte durch Dialyse nicht verliert, genauer durchzuprüfen.

Wir brachten hierzu je 2 g Stärke mit 100 g Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammen, hielten die Körner durch langsames Bewegen auf Rotationsapparaten in Schwebe und bestimmten von Zeit zu Zeit die elektrische Leitfähigkeit des Suspensionswassers. Die Gefäße waren alle ausgedämpft, durch aufgeschliffene Glasplatten luftdicht verschlossen; durch Zusatz von Toluol schützten wir die Flüssigkeiten vor Infektion mit Pilzen. Das Ergebnis dieser Messungsreihe enthält die Tabelle XVII und Fig. 25, bei deren Zusammenstellung die Leitfähigkeit des Wassers von den gemessenen Werten abgezogen wurde.

Tabelle XVII

Leitfähigkeit einer zweiprozentigen Stärkesuspension.

Temperatur	Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^5$ nach				
Grad	6 Stunden	2 Tagen	7 Tagen	16 Tagen	31 Tagen
15	1,05	1,00	0,49	0,65	0,87
35	1,00	0,78	0,84	1,92	2,54
58	1,32	3,24	5,71	8,37	—

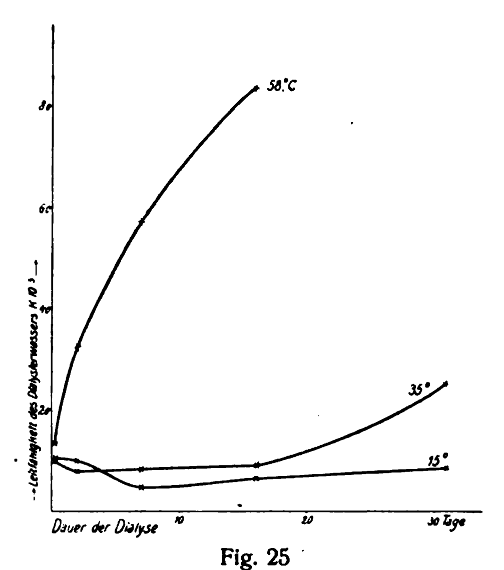


Fig. 25
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit einer wässerigen Suspension von Stärke.

Die Beobachtungen stehen im allgemeinen wohl mit der Tatsache im Einklange, daß eine Dialyse bei gewöhnlicher Temperatur nicht imstande ist, den Elektrolytgehalt der Stärkekörner wesentlich zu erniedrigen, zeigen aber gleichwohl, daß auch das System Stärkekorn/Wasser bei niedrigen Temperaturen keinen absolut ruhenden Gleichgewichtszustand repräsentiert.

Vor allem auffällig und überraschend ist die bei 15 und 35^{0} beobachtete Leitfähigkeitsabnahme des Dialysierwassers. Diese wiederholt festgestellte Tatsache (vgl. auch Fig. 2) deutet auf eine Abnahme der Elektrolyte in der Lösung hin, die bei niedriger Temperatur mehr in den Vordergrund tritt als die Abgabe derselben durch die Stärke. Da allem Anscheine nach die Verteilung der Salze im Stärkekorn keine gleichmäßige ist, könnte diese Abnahme der Leitfähigkeit in einer Sorption der von einem Teile des Stärkekornes in Spuren abgegebenen Mineralbestandteile, bzw. der im Wasser spurenweise gelösten Kohlensäure durch andere Partien des Stärkekornes begründet sein.

Die Beobachtungen über die Aufnahme bestimmter Kristalloide durch das Stärkekorn sind sehr zahlreich. Die in unserer ersten Mitteilung gewürdigten Arbeiten von W. Suida[1]), H. Fischer[2]),

[1]) W. Suida, Monatsh. f. Chemie 25, 1107 (1904).
[2]) H. Fischer, Beih. z. bot. Zentralbl. 1905, 409.

E. Demoussy[1]), A. Reychler[2]) sind in neuerer Zeit namentlich durch die Untersuchungen A. Rakowski's[3]) über Adsorption durch Stärke bestätigt und erweitert worden.

Um die ohne Zweifel bestehenden Sorptionsfähigkeiten des Stärkekornes auch unter unseren Arbeitsbedingungen kennen zu lernen, mischten wir eine verschieden lange aufbewahrte Stärkesuspension (2 g auf 100 g Wasser) mit der gleichen Menge einer $1 . 10^{-3}$ n K_2HPO_4 und verfolgten die elektrische Leitfähigkeit der Mischung durch eine bestimmte Zeit hindurch.

Beobachtungen, die wir an einer Reihe von bei 15, 35 und 55° aufbewahrten Stärkephosphatmischungen angestellt haben, zeigen — wie vorauszusehen — eine faktische Leitfähigkeitsverminderung der Phosphatlösung nach Einbringen von Stärkekörnern; wenn auch ein Effekt schon nach wenigen Minuten konstatiert werden kann, treten größere Wirkungen nach mehreren Tagen ein und entsprechen so den beim Verhalten einer wässerigen Stärkesuspension gemachten Beobachtungen.

Nach Passieren eines Minimums steigt die Leitfähigkeit wässeriger Stärkesuspensionen (Fig. 22) allmählich an, bei 35° rascher als bei 15°. Bei der Quellungstemperatur 55° hingegen ist eine Leitfähigkeitsdepression nicht zu beobachten, und der Anstieg des Leitungsvermögens erfolgt in ganz anderem Maßstabe, als bei niedrigeren Temperaturen.

Eine kleine Variante obiger Versuchsanordnung enthält die Tabelle XVIII. Wir brachten 2 g Stärke mit 100 g Wasser zuerst in ein Bad von 25°, bestimmten nach sechs Stunden die Leitfähigkeit, hielten dieselbe Suspension dann sechs Stunden bei 35°, resp. einer anderen Temperatur und prüften nach dem Abkühlen auf 25° die Leitfähigkeit des Dialysierwassers. Auch hier konnten wir mit Sicherheit eine Zunahme des elektrischen Leitungswiderstandes beobachten, die erst nach Stehen bei 60°, also knapp oberhalb des Quellungspunktes, einer bedeutenden Verbesserung der Leitfähigkeit weicht.

Tabelle XVIII
Elektrische Leitfähigkeit des Stärke-Dialysierwassers nach sechsstündiger Dialyse.

Temperatur: Grad C	25	35	45	54	60
$10^5 . \lambda$	1,18	0,51	0,48	0,88	2,07

[1]) E. Demoussy, Compt. rend. 142, 933 (1906).
[2]) A. Reychler, Bull. soc. chim. 23, 378 (1909).
[3]) A. Rakowski, Koll.-Zeitschr. seit 1911.

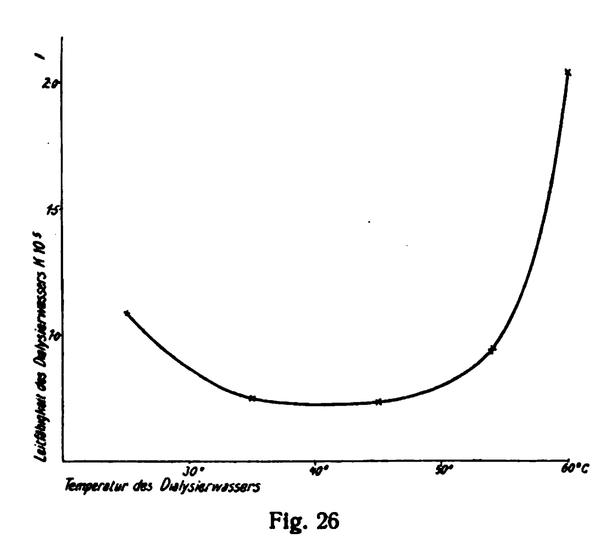


Fig. 26

Elektrische Leitfähigkeit einer wässerigen Stärkesuspension nach sechsstündigem Erwärmen auf verschiedene Temperaturen.

Bei diesen und allen folgenden Leitfähigkeitsmessungen wäre es sehr wünschenswert gewesen, als Vergleich die durch alle der Stärke anhaftenden Elektrolyte bedingte Leitfähigkeit zu kennen, eine Aufgabe, die bisher leider nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnte. Am einfachsten wäre es natürlich, die Leitfähigkeit einer Lösung der Stärkeasche zu messen, doch ist diese Bestimmung auch nur mit annähernder Exaktheit kaum durchzuführen. Bei einer Veraschung sind Verluste der Alkalimetalle nicht zu vermeiden, auch ist es ganz unmöglich einem eventuellen Uebergang primärer oder sekundärer Phosphate in die Meta- resp. Pyrophosphate auszuweichen. Da hierbei gerade das beweglichste H-Ion verloren geht, kann auch eine kleine Substanzveränderung große Leitfähigkeitsänderungen herbeiführen. Zu alledem kommt noch, daß eine weißgebrannte Stärkeasche auch durch andauernde Behandlung mit siedendem Wasser nicht ganz in Lösung zu bringen ist, daß aber andererseits bei bloßem Verkohlen größere Mengen von Kohlenresten durch Adsorption das Resultat außerordentlich trüben.

Wir versuchten überdies die Leitfähigkeit der im Stärkekorn enthaltenen Elektrolyte aus der Aschenmenge unter Berücksichtigung der Wanderungsgeschwindigkeiten der beteiligten Ionen zu berechnen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß auch die so erhaltenen Werte nur als allgemeine Orientierung zu betrachten sind.

Unsere Stärke enthält mindestens 0,282 Proz. Asche, die der Hauptmenge nach aus Phosphaten besteht. Betrachten wir die ganze Asche als primäres Kaliumphosphat (vgl. E. Fouard)[1]) mit dem Molekulargewicht 135, dann enthalten 100 g trockene Stärke 0,0021 Grammoleküle resp. 0,0063 Grammäquivalente Phosphat. Eine einprozentige Stärkelösung enthält dann 0,000 63 Grammäquivalente Phosphat im Liter. Da die Wanderungsgeschwindigkeiten von Kaliumionen gleich 65, 2 Wasserstoffionen $= 2 \times 318$, $^1/_3$ $PO_4 = 69$ sind, wäre das Aequivalentleitvermögen des $KH_2PO_4 = 303 . 10^{-3}$ und die spezifische Leitfähigkeit bei der Normalität $6{,}3 . 10^{-4}$ etwa gleich $1{,}9 . 10^{-4}$, ein Wert, der mit den höchsten von uns gemessenen Leitfähigkeiten der Größenordnung nach gut übereinstimmt.

Tabelle XVII und XVIII zeigen im Verein mit Fig. 24, daß die bei der Alterung einer Stärkelösung beobachtete Beziehung zwischen Hydrophilie der Stärkesubstanz und der elektrischen Leitfähigkeit auch unter anderen Bedingungen verfolgt werden kann. So tritt unter der Quellungstemperatur keine nennenswerte Quellung ein, aber auch keine Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit. Im Quellungsgebiet vollzieht sich eine sehr rasche Phasenveränderung: aus dem Suspensoid wird ein Emulsoid, gleichzeitig aber steigt die Leitfähigkeit sehr rasch auf einen höheren Wert und nimmt dann zeitlich allmählich zu.

Diese innige Beziehung zwischen der Veränderung der Hydratation und der Leitfähigkeit läßt sich nicht nur beim Altern und Quellen, sondern auch beim Lösen der Stärke verfolgen.

Die Versuche, die uns darüber aufzuklären hatten, führten wir ähnlich aus wie die früheren zum Studium des zeitlichen Viskositätsabfalls unternommenen. Wir arbeiteten ausschließlich in einer Golddruckflasche mit Zellulosedichtung und sorgten durch Einleiten von Stickstoff peinlichst dafür, daß keine Luft im Autoklaven verblieb, die durch Oxydation der Stärke unter Bildung von organischen Säuren leicht zu Fehlern Veranlassung hätte geben können. Bei lange anhaltendem Erhitzen unter Druck lösen sich auch von Gold Spuren auf, so daß innerhalb 24 Stunden die Leitfähigkeit des in der Flasche erhitzten Wassers um einen sehr kleinen Betrag ansteigt. Bei allen folgenden Angaben wurden die diesbezüglich notwendigen Korrekturen angebracht, die nur etwa 5 Proz. der gemessenen Leitfähigkeit betragen und qualitativ das Resultat nicht zu verändern imstande waren. Die unter Benutzung von Silber-, Platin- und Quarzgefäßen zur Kontrolle ausgeführten Ver-

[1]) E. Fouard, Compt. rend. **144**, 501 (1907).

suche führten zum gleichen Ergebnis, wie die Messungen in der vergoldeten Druckflasche.

Tabelle XIX
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit und Viskosität beim Lösen der Stärke bei 120°.

Dauer des Erhitzens Stunden	$10^5 . K$ in zweiprozentiger Lösung	$\frac{t}{t_1}$ in einprozentiger Lösung
0	2,68	—
1	4,00	4,95
2	4,52	3,70
4	5,00	2,90
6	5,32	2,38
17	6,00	1,38

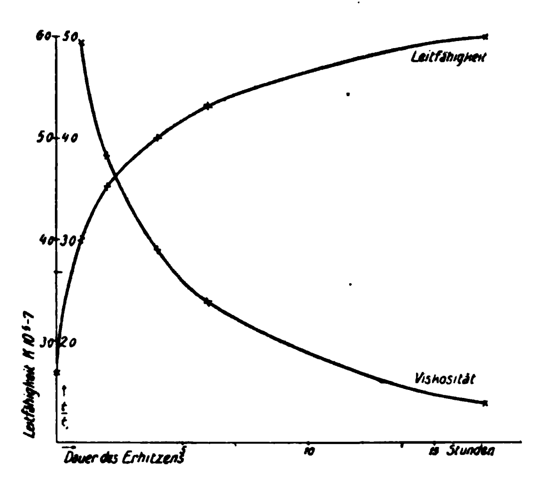


Fig. 27
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit und Viskosität beim Lösen zweiprozentiger Stärke bei 120°.

Tabelle XIX und Fig. 27 enthalten die an nicht weiter „gereinigter" Handelsstärke gesammelten Beobachtungen und zeigen, daß in dem Maße, als die innere Reibung sinkt, die Leitfähigkeit der Lösung zunimmt. Auch hier erreicht man durch Erhitzen innerhalb einiger Stunden den Effekt, der bei spontanem „Altern" binnen mehrerer Wochen eintritt[1]).

[1]) Vgl. M. Samec, Kolloidchem. Beih. 4, 170 (1912).

Die strenge Parallelität der zwei Vorgänge: Leitfähigkeitszunahme und Viskositätsabnahme läßt einen kausalen Zusammenhang zwischen denselben beiden vermuten. Hierbei wäre zu diskutieren, ob die Viskositätsabnahme selbst für den Leitfähigkeitsanstieg verantwortlich zu machen ist, insofern als die Diffusionskoeffizienten und parallel hiermit die aus der Leitfähigkeit berechnete Wanderungsgeschwindigkeit nach L. W. Öholm[1]) bei steigender Viskosität der Lösung abnehmen. (Von diesem Autor wurde die Leitfähigkeit und der Diffusionskoeffizient von KCl in Gelatine verschiedener Konzentration gemessen.) Ob auch in unserem Falle eine Leitfähigkeitsverminderung durch die hohe innere Reibung, bzw. durch eine Querschnittsverminderung [im Sinne von A. Dumanski[2])] stattfindet, kann nicht festgestellt werden; daß aber der Zähigkeitswechsel nicht den Hauptgrund für die Leitfähigkeitsänderung bilden kann, ergibt sich aus folgenden zwei Tatsachen: Bei Erwärmen der Stärkewassersuspension über das Quellungsgebiet bis 100° entsteht ein immer steiferer Kleister, der etwa 15 Minuten nach Erhitzen auf 100° das Maximum der Steifheit besitzt. Trotzdem steigt die Leitfähigkeit kontinuierlich an. Umgekehrt kann man die Viskosität der Stärkelösung nach J. Wolff und A. Fernbach erniedrigen, erniedrigt hierbei aber auch die Leitfähigkeit.

Gerade die letztere Tatsache zeigt aber, daß die Leitfähigkeitsänderung einen Elektrolytwandel anzeigt, und daß an diesen sowohl die Viskositäts- als auch Leitfähigkeitsänderungen geknüpft sind.

Tatsächlich wird die Leitfähigkeitszunahme ähnlich von der Temperatur beeinflußt, wie die Viskositätsabnahme (Tabelle XX, Fig. 28).

Tabelle XX
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Dauer des Erhitzens Stunden	$10^5 . K$ nach Erhitzen auf 120°	$10^5 . K$ nach Erhitzen auf 100°
0	2,81	2,81
1	4,16	3,64
2	5,00	4,11
4	5,62	4,50
6	6,00	4,60

[1]) L. W. Öholm, Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinst. 2, Nr. 30 (1913).

[2]) A. Dumanski, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 553 (1907).

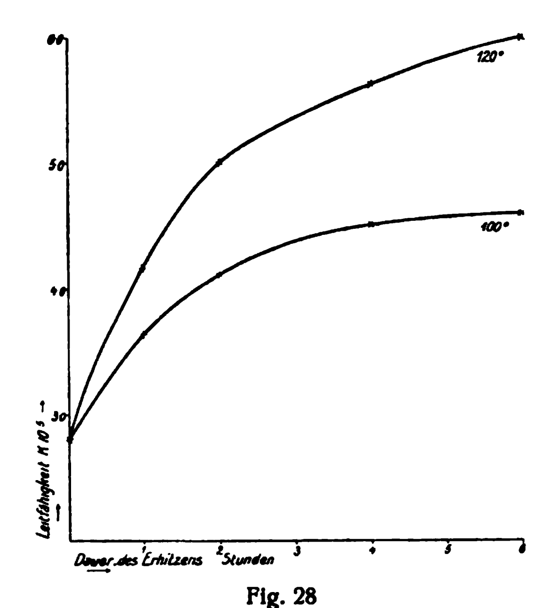


Fig. 28
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

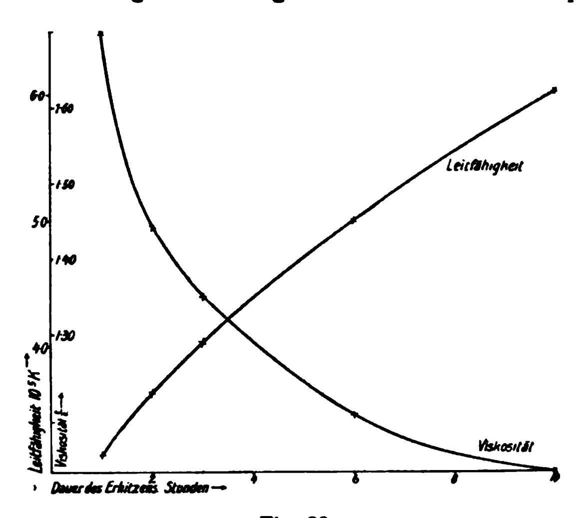


Fig. 29
Zeitliche Veränderung der Viskosität und Leitfähigkeit beim Lösen der Wolff-Fernbach-Stärke.

Eine ähnliche symbate Veränderung der inneren Reibung und der Leitfähigkeit zeigt auch eine mit verd. HCl vorgewaschene Stärke (Tabelle XXI, Fig. 29).

Tabelle XXI
Zeitliche Veränderung der Viskosität und Leitfähigkeit beim Lösen einer nach *Wolff-Fernbach* entaschten Stärke.

Dauer des Erhitzens auf 120° Stunden	$10^5 . K$ in zweiprozentiger Lösung	$\frac{t}{t_1}$ in einprozentiger Lösung
1	3,14	1,70
2	3,64	1,44
3	4,04	1,35
6	5,00	1,21
10	6,05	1,13

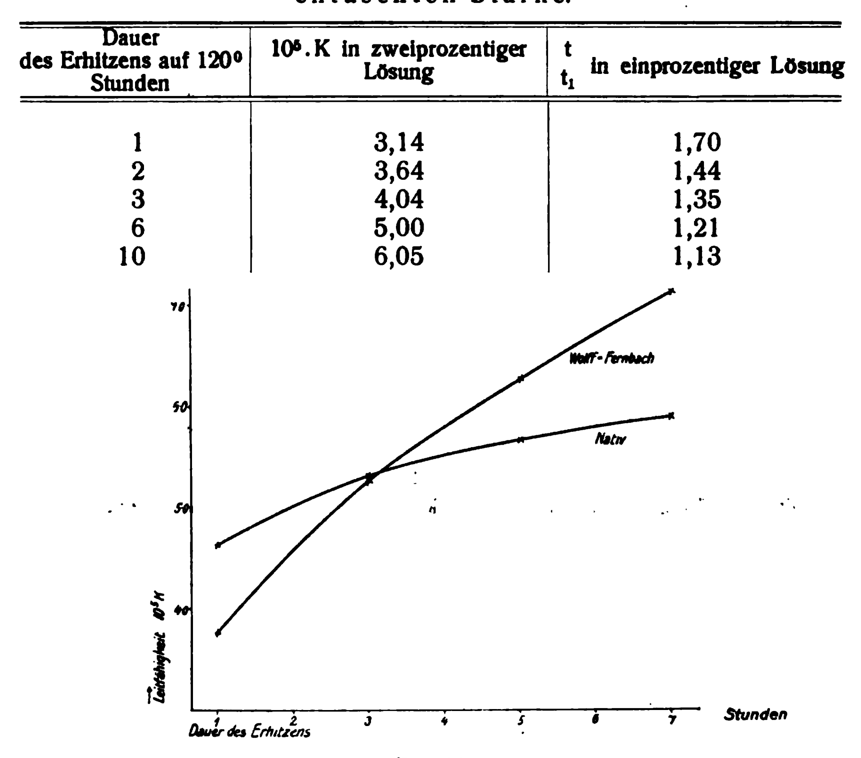


Fig. 30
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit beim Lösen einer nativen und mit HCl vorgewaschenen Stärke.

Tabelle XXII
Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit einer zweiprozentigen Lösung nativer resp. mit HCl vorgewaschener Stärke (120°).

Dauer des Erhitzens Stunden	$10^5 . K$	
	Nativ	Mit HCl gewaschen
1	4,62	3,76
3	5,31	5,26
5	5,66	6,27
7	5,91	7,15

Durch das Waschen der Stärkekörner mit verdünnter HCl entzieht man diesen eine bestimmte Menge von Elektrolyten, und es wäre zu erwarten, daß die Leitfähigkeit einer solchen Stärkelösung geringer wäre als die der nativen. Dies ist nun, wie der Vergleich der Tabellen XX und XXI, noch exakter aber der in Tabelle XXII beschriebene Parallelversuch zeigt, nicht in allen Stadien des Lösungsvorganges der Fall.

Die Anfangsleitfähigkeit der Wolff-Fernbach-Stärke ist geringer als die der nativen, die Geschwindigkeit ihrer Zunahme aber ganz außerordentlich viel größer. So kommt es, daß wir bei manchen, in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen trotz einer vermeintlichen Entaschung bei der Wolff-Fernbach-Stärke doch höhere Leitfähigkeiten beobachten konnten (vgl. S. 147 ff.). Es sei hier ausdrücklich betont, daß wir nach Behandlung der Stärke mit HCl die Säure aufs sorgfältigste ausgewaschen haben. Das zum Schluß mit den Körnern in Gleichgewicht stehende Waschwasser zeigt keine größere Leitfähigkeit als unser destilliertes Wasser (ca. $2 . 10^{-6}$). Das so vorbehandelte Stärkekorn gibt auch innerhalb 14 Tagen keinerlei Elektrolyte an das Waschwasser ab. Beim Eintragen der Stärke in HCl werden hingegen anfangs Elektrolyte abgegeben, was durch eine schwache Leitfähigkeitssteigerung der Wasch-HCl innerhalb der ersten fünf Stunden angedeutet ist.

Vom Moment der Verkleisterung an steigt die Leitfähigkeit nativer Stärke von etwa $2,7 . 10^{-5}$ auf $6 . 10^{-5}$, d. i. auf den 2,2fachen Wert. Wenn man annimmt, daß diese Leitfähigkeitssteigerung von einer Vermehrung der Elektrolyte herrührt, ohne daß hierbei die Art der Ionen verändert wird, so müßte sich während des in Frage stehenden Vorganges die Konzentration der Elektrolyte etwas mehr als verdoppelt haben.

III.

Wenn uns auch der Vergleich der Leitfähigkeits- und Viskositätsveränderung den innigen Zusammenhang der beiden Vorgänge genügend deutlich vor Augen führt, so gestatten diese beiden physikochemischen Methoden doch nicht, die verschiedenen Möglichkeiten, die als Erklärung dieser beiden Vorgänge in Betracht kommen, so weit einzugrenzen, daß wir uns ein eindeutiges Bild der zeitlichen Veränderung in der Stärkelösung konstruieren könnten. Es galt vielmehr, den durch den Viskositätsabfall gekennzeichneten Vorgang von möglichst vielen Seiten zu beleuchten.

Von den verschiedenen verfügbaren Untersuchungsmethoden wählten wir diejenigen aus, die in genügend kurzer Zeit ein sichtbares Ergebnis liefern. Die Stärkelösung ist ja ein höchst unstabiles Gebilde und auch bei gewöhnlicher Temperatur in fortschreitender Veränderung begriffen; so haben für die nähere Charakteristik des Geschehens die rasch durchführbaren Messungen vor allen anderen den Vorzug.

Im Hinblick auf unsere Erfahrungen über die Lösungsstabilität[1]) der Stärke war vor allem von der Alkoholfällung ein Erfolg zu erwarten. Letztere geht ja im allgemeinen insofern mit der Viskosität parallel, als beide vom Grad der Hydrophilie der dispersen Phase abhängig sind. Soweit die Erfahrungen am Eiweiß[2]) reichen, ist die Alkoholfällbarkeit dort am größten, wo die Viskosität den kleinsten Wert erreicht. Dies gilt natürlich nur so lange, als der die Viskosität bestimmende Stoff nicht tiefer verändert wird. So gibt es verschiedene Möglichkeiten, um z. B. die innere Reibung der Gelatine bei gleichbleibender Temperatur zu erniedrigen (Wo. Pauli): Vorgänge, die ihre Ionisation als Säure zurückdrängen (Säurezusatz bis zum isoelektrischen Punkt), und Prozesse, die ihre Peptisation bewirken. Während im ersten Fall nachgewiesenermaßen die Alkoholfällbarkeit steigt (Wo. Pauli), kann sie im zweiten Fall symbat mit der Viskosität abnehmen.

Bei der Deutung einer Veränderung in der Alkoholfällbarkeit der Stärke wird man sich demnach vor allem darüber klar werden müssen, ob die Veränderung durch eine mehr physikalische Zustandsänderung (Ionisation, Polymerisation u. a.) bedingt ist, oder ob sie einen Ausdruck tiefergreifender chemischer Veränderung der Substanz bedeutet.

Unsere Arbeitsweise blieb der bereits beschriebenen gleich. Um quantitative Vergleiche anstellen zu können, versetzten wir je 2 ccm einer 0,5 prozentigen Stärkelösung mit 0,1, 0,2 bis 0,5 ccm 96 prozentigem Alkohol und stellten fest, bei welcher Alkoholkonzentration nach 15 Minuten eine eben noch sichtbare Trübung auftrat. Durch feinere Variation der Alkoholmenge zwischen einer fällenden und nichtfällenden Konzentration konnten recht genaue Ergebnisse erzielt werden. In der Tabelle XXII bedeuten die unter Alkoholfällbarkeit angeführten Zahlen die Zahl der Zehntelkubikzentimeter Alkohol (A), die zur Erzeugung einer eben bemerkbaren Fällung ausreichen. Fig. 31,

[1]) L. c. 163.
[2]) Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 12, 222 (1913).



in der die die Alkoholfällbarkeit ausdrückenden Ordinaten als 10—A aufgetragen sind, zeigt, daß symbat mit der inneren Reibung die Alkoholfällbarkeit von verschieden lange erhitzten Stärkelösungen abnimmt, ein Verhalten, das somit nicht als Ausdruck einer gesteigerten Hydrophilie anzusehen ist, sondern auf anderweitige Prozesse hinweist.

Wenn während des studierten Vorganges tatsächlich eine Trennung der kolloiden Substanz von Elektrolyten erfolgt, so könnte auch die elektrische Ueberführung einen Einblick in den Ablauf der Umsetzung gewähren. Seit F. Bottazzi und C. Victorow[1]), E. Fouard[2]) und Z. Gružewska[3]) ist es bekannt, daß die Stärkelösung zum Teil aus elektronegativen, zum Teil aus elektrisch neutralen dispersen Teilchen besteht. Auch zeigten F. Bottazzi und C. Victorow und Z. Gružewska, daß nur das schleimige Prinzip der Stärkelösung (Amylopektin nach L. Maquenne) im elektrischen Felde wandert, während die Hauptanteile des Stärkekohlehydrats (Amylosen nach L. Maquenne) ungeladen sind. Mit Rücksicht auf unsere in der zweiten Mitteilung über Pflanzenkolloide[4]) entwickelte Anschauung war es wahrscheinlich, daß während jener Prozesse, bei denen eine Leitfähigkeitszunahme erfolgt, auch eine Veränderung der elektrischen Wanderung auftritt. Man neigt ja vielfach zur Ansicht[5]), daß die dispersen Stärketeilchen ihre elektrische Ladung der Paarung mit Elektrolyten verdanken. In diesem Falle würde eine Abgabe derselben zu einer elektrochemischen Neutralisation der dispersen Phase führen können. Nicht so einfach sind die Zusammenhänge zwischen dem „schleimigen" Charakter (hohe Viskosität) und der elektrischen Ladung. Die letztere kann offenbar auf verschiedene Weise zustande kommen: 1. durch elektrolytische Dissoziation im Sinne eines echten Elektrolyten, 2. durch ungleichionige Adsorption von Elektrolyten unter Bildung von geladenen Aggregaten. Für die elektrische Konvektion bleibt es sich ziemlich gleich, welcher Mechanismus für den Ursprung der elektrischen Ladung verantwortlich ist. Für die Höhe der inneren Reibung ist jedoch die Art der Veränderung an der Grenzfläche der Teilchen wesentlich. Man kann z. B. die elektrisch neutralen „Amylosen" (Stärke nach G. Malfitano und A. Moschkoff) durch Zusatz von Elektrolyten elektrisch

[1]) F. Bottazzi und C. Victorow, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **19**, II., 7 (1910).

[2]) E. Fouard, L'état colloïdal de l'amidon (Paris 1911).

[3]) Z. Gružewska, Journ. de physiol. et de path. gen. **14**, 7 (1912).

[4]) L. c. 171.

[5]) Literatur siehe M. Samec l. c.

aufladen und eine Kataphorese erzwingen, ohne hierbei zu dem enorm viskosen Kolloid zu kommen, das in der nativen Stärke enthalten ist. Umgekehrt kann eine Veränderung der Grenzfläche zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbendum event. eine bedeutende Viskositätsabnahme herbeiführen, ohne die elektrische Wanderungsfähigkeit des Adsorptionskomplexes merklich zu stören.

Für unsere Ueberführungsversuche verwendeten wir den von K. Landsteiner und Wo. Pauli modifizierten, sehr handlichen Apparat[1]). Auch diese Messungen sind für uns erst dann wertvoll, wenn man mit ihrer Hilfe einigermaßen „quantitative" Resultate erreichen kann, wie dies tatsächlich mit der genannten Apparatur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln möglich ist. Ueber die Details der Methodik, sowie die Möglichkeiten der Stromverteilung in der Lösung kolloider und undisperser Teilchen, sowie über die Grenze quantitativer Messungen findet sich Näheres in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Wo. Pauli und M. Samec.

Wir benutzten auch für diese Messungen eine 0,5 prozentige Stärkelösung, die im Ueberführungsapparate mit destilliertem Wasser überschichtet wurde. Die verwendete Spannung betrug 220 Volt, was in dem verwendeten Apparate einem Potentialgefälle von 5,5 Volt pro cm entsprach. Von Zeit zu Zeit wurde die über den Verschlußhähnen des Apparats befindliche Flüssigkeit abpipettiert (0,2 ccm) und mit einem Tropfen J — KJ - Lösung versetzt. Die Dauer der Stromwirkung wurde so bemessen, daß anodisch eine eben merkliche Färbung durch Jod auftrat. Da in unserem Falle an einen Valenzwechsel des kolloiden Ions (siehe Wo. Pauli und M. Samec) und eine hierdurch veränderte Wanderungsgeschwindigkeit (Wo. Pauli und Sven Odén) nicht zu denken ist, wird in gleichen Zeiten um so mehr Stärke transportiert, je mehr „Stärkeionen" vorhanden sind. Als Vergleichsmaß der elektrischen Ueberführung geben wir in Tabelle XXII die Zeit in Minuten (M) an, die ausreicht, um durch Jod eben noch eine Ueberführung der Stärke nachweisen zu können. In Fig. 31 dienen als Ordinaten der elektrischen Ueberführung die Werte 60 — M.

Fig. 31, in der wir den Gang der vier bisher untersuchten physikochemischen Elemente während des Lösungsvorganges graphisch darstellen, zeigt, daß parallel mit der Abnahme der Alkoholfällbarkeit auch eine Abnahme der überführten Menge beobachtet werden kann, die wohl als Ausdruck einer Verringerung der elektrisch geladenen Substanz betrachtet werden darf.

[1]) Zu beziehen durch Fritz Köhler, Universitätsmechaniker a. D., in Leipzig.

Tabelle XXII
Zeitliche Veränderung der Viskosität, Leitfähigkeit, Alkoholfällbarkeit und elektrischen Ueberführung beim Lösen nativer Stärke bei 120°.

Dauer des Erhitzens Stunden	Leitfähigkeit $K.10^5$	$\frac{t}{t_1}$	Alkoholfällbarkeit A	Ueberführung M
1	4,95	4,81	2,0	15
2	6,21	3,17	3,0	30
4	7,27	2,06	3,7	40
6	7,59	1,70	4,0	50
8	7,62	1,57	4,2	

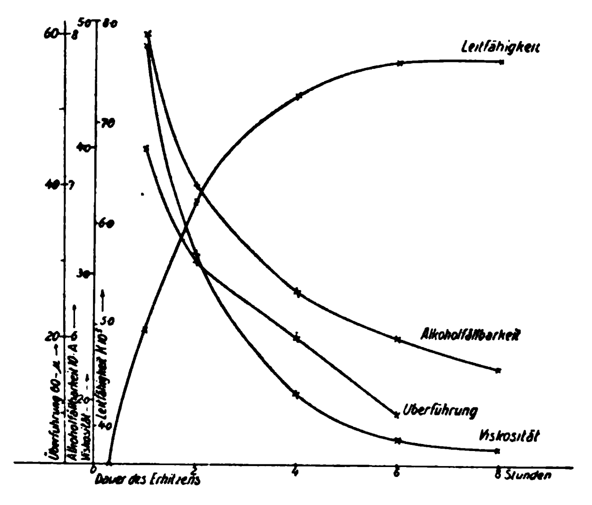


Fig. 31
Viskosität, Leitfähigkeit, Alkoholfällbarkeit und elektrische Ueberführung beim „Lösen" der Stärke.

IV.

Ein weiteres, sehr empfindliches Mittel zur Kennzeichnung des Lösungszustandes besitzen wir in der optischen Drehung der Stärkelösung. Die große Bedeutung. die gerade dieser Methode in der Stärkechemie zukommt, geht vor allem aus den Arbeiten E. Fouard's[1]) hervor, aus denen einige für das Verständnis des von uns studierten

[1]) E. Fouard, l. c. 57.

Vorganges wichtige Details zu entnehmen sind. So gelingt es durch etwa vierstündiges Kochen einer zweiprozentigen „echten" Stärkelösung die spezifische Drehung derselben von 186° 6' auf 193° 36' zu erhöhen. Bei der Filtration einer „Pseudolösung" (nicht filtrierte Lösung einer Wolff-Fernbach-Stärke) durch Kollodiummembranen verschiedener Durchlässigkeit beobachtete E. Fouard eine um so höhere spezifische Drehung des Filtrats, je größer sein Gehalt an Stärke war, je durchlässiger also die Kollodiummembran. Daraus folgert er, daß die Stärkelösung verschieden stark kondensierte Partikel des Stärkemoleküls enthält und daß die spezifische Drehung um so größer ist, je höher der Kondensationsgrad. Umgekehrt konnte er feststellen, daß während des Alterns (gélification spontanée) einer fünfprozentigen Pseudolösung der durch eine bestimmte Kollodiummembran filtrierbare Anteil der Stärke abnimmt, symbat auch ihr optisches Drehungsvermögen. Auch aus den Angaben in A. Meyer's[1]) Monographie würde folgen, daß die optische Drehung in großen Zügen bei den komplizierteren Kohlehydraten der Stärkegruppe größer ist als bei den einfacheren, obzwar gegenteilige Angaben nicht fehlen.

Trotzdem also die optische Aktivität ein sehr empfindliches Mittel ist, um die Zustandsänderungen der Stärke zu verfolgen, ist sie bei einer theoretischen Deutung der Ergebnisse nur mit größter Vorsicht zu verwenden, dies um so mehr, als sie auch von der Reaktion des Mediums sehr stark abhängt (E. Fouard)[2]).

Tabelle XXIII

Veränderung der spezifischen Drehung während des Lösens.

Dauer des Erhitzens Minuten	$[\alpha_D]$ nativ Grad	$[\alpha_D]$ Wolff-Fernbach Grad
30	192	198
60	194	201
120	195	210
180	195,5	212

Wir benutzten[3]) ein 20 cm-Rohr, das, mit einprozentiger Stärke gefüllt, bei Verwendung einer Beckmann'schen Natriumlampe als Lichtquelle, gute Einstellung ermöglichte. Wie die Tabelle XXIII zeigt,

[1]) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895), 20 ff.

[2]) E. Fouard, l. c.

[3]) Zum Teil mit K. Strauß.

steigt während des Lösungsvorganges die optische Drehung sowohl bei nativen als auch bei Lösungen einer Wolff-Fernbach-Stärke ein klein wenig an.

Die mit HCl vorbehandelte Stärke zeigt gleich anfangs einen höheren Wert der spezifischen Drehung als die native. Ob dies lediglich im Wechsel der Reaktion (stärkere Säuerung der Wolff-Fernbach-Stärke) seinen Grund hat, mag dahingestellt bleiben. Die kleine Zunahme der optischen Aktivität scheint uns aber jedenfalls darauf hinzudeuten, daß hydrolytische Abbauprozesse im Sinne einer Verzuckerung während des Lösungsvorganges unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht mit nennenswerter Intensität einsetzen. Im Sinne E. Fouard's würde der Drehungsanstieg eher für eine Vergrößerung des Kondensationsgrades, also eine Dispersitätsgradverminderung sprechen.

V.

Für unsere theoretischen Ausführungen war nun gerade diese Frage von großer Bedeutung. Es wäre eben denkbar, daß die von uns beobachteten Veränderungen des physikochemischen Verhaltens der Stärke ihren letzten Grund darin fänden, daß beim Erhitzen der Stärke mit Wasser eine fortschreitende Desaggregation der Stärkesubstanz, oder — um G. Malfitano's[1]) Ausdruck zu gebrauchen — „Defloculation" erfolgt, die allmählich zu einem immer kleineren Durchschnittswert der Lösungsstoffteilchen (Mizellen [G. Malfitano])[2]) führt. Die hierdurch veränderte Oberflächenspannung zwischen dem Dispersionsmittel und der dispersen Phase könnte eine Herabminderung der Adsorptionskraft der gelösten Stärke herbeiführen und dadurch zur beobachteten Elektrolytabgabe Veranlassung geben.

Die mittlere Größe eines Molats[3]) versuchten wir mit Hilfe des osmotischen Druckes festzustellen.

Die hierzu verwendete Methode gleicht im wesentlichen der, die wir seinerzeit für die osmotischen Druckmessungen von Eiweiß ausgearbeitet hatten. Alle Details darüber finden sich in einer demnächst

---

[1]) G. Malfitano und A. Moschkoff, Bull. soc. chim. de France 4, 11, 606 (1912).

[2]) L. c.

[3]) Wir benutzen über Vorschlag von Wo. Pauli den Ausdruck Molat für Molekül-Aggregat, an Stelle des von den Franzosen und Italienern verschiedentlich benutzten Wortes Mizelle.

zu veröffentlichenden Arbeit von Wo. Pauli und M. Samec, hier sei nur auf die allgemeine Arbeitsmethode hingewiesen.

Als semipermeable Membran verwendeten wir die von G. Malfitano[1]) zur Filtration der Stärke empohlenen Häutchen aus Nitrozellulose, die sich bei Messungen am Eiweiß vorzüglich bewährt haben. Gegen die Benutzung dieser Membranen bei der Osmometrie der Stärke hatten wir anfangs Bedenken, da eben G. Malfitano und später E. Fouard[2]) Stärkelösungen durch Kollodiumfilter filtrieren konnten. Wie jedoch E. Fouard sehr ausdrücklich betont, passiert nur eine mit HCl vorbehandelte Stärke das Nitrozellulosefilter in nennenswerter Menge, während die kolloide Lösung nativer Stärke von demselben zurückgehalten wird. Wir konnten mit Hilfe der Kollodiummembranen nicht nur den osmotischen Druck von Albumin und Glutin bestimmen, sondern auch den bestimmter Peptone, die in einprozentiger Lösung einen Druck von 16 cm Wassersäule ausüben und in der Teilchengröße sicher hinter der Stärke weit zurückstehen.

Um allen Fehlschlüssen zu entgehen, bestimmten wir nach beendigten Versuchen den Gehalt des das Osmometer umgebenden Wassers an eventuellen festen Stoffen und konnten so unschwer die wahre Konzentration innerhalb der Osmometermembran ermitteln. Wie hier gleich bemerkt werden soll, ist die durch die Membran durchgegangene Stoffmenge so gering, daß sie keine nennenswerte Veränderung des osmotischen Druckes bewirkt haben kann; auch ist die in die Außenflüssigkeit diffundierte Stoffmenge bei allen unseren Versuchen fast gleich, so daß auch ohne Berücksichtigung derselben bei allen Messungen nahezu der gleiche kleine Fehler gemacht würde.

Die Permeabilität der Osmometermembranen für bestimmte Stärkemolate sowie für gewisse Abbauprodukte der Stärke ist faktisch nicht eine Fehlerquelle, sondern eine Bedingung, ohne die eine erfolgreiche Osmometrie der Stärke nicht denkbar wäre. Bei dem enormen Molatgewicht der Stärke wäre schon die Gegenwart kleiner Mengen hoch disperser Partikeln imstande, einen osmotischen Druck vorzutäuschen, der in keinem Verhältnis zu dem tatsächlichen Durchschnittswert der Molatgröße steht; mit anderen Worten, in einer Stärkelösung können unter Umständen die stärkst depolymerisierten Teilchen des Lösungsstoffes jene Fehler bedingen, die bei anderen kolloiden Lösungen durch Gegenwart von „Kristalloiden“ unter Umständen herbeigeführt werden konnten.

[1]) G. Malfitano, Compt. rend. 143, 400 (1906).
[2]) E. Fouard, l. c.



Da die von uns verwendete Membran sowohl für die die Stärke begleitenden Aschenbestandteile als auch für Abbau- und selbst bestimmte Desaggregationsprodukte der Stärke passierbar ist, konnten wir mit Sicherheit konstatieren, daß die Stärkelösungen im Gegensatz zu den Beobachtungen von E. Roaf einen zwar kleinen, aber sicher meßbaren osmotischen Druck besitzen.

Die durch Eintrocknen von vierprozentigem Kollodium erhaltenen Osmometersäcke hatten einen Fassungsraum für 50 ccm Stärkelösung, wurden auf eine mattgeschliffene Erweiterung der 3 mm weiten, mit einem Mantel umgebenen Steigröhren befestigt und in 500 ccm fassende Becher gehängt. Die Osmometer wurden in Thermostaten untergebracht und das Thermostatenwasser mittels einer Rotationspumpe in den die Steigröhre umgebenden Mantel gepumpt. Auf diese Weise gelingt es, den osmotischen Druck vieler Kolloide bis auf eine Fehlergrenze von 2 mm Wassersäule zu ermitteln.

Wir bereiteten uns für unsere Versuche je 100 ccm einer zweiprozentigen, verschieden lange erhitzten Stärkelösung und bestimmten gleichzeitig den osmotischen Druck einer ganzen Serie von Lösungen[1]). Das Ergebnis dieser Versuchsreihe findet sich in Tabelle XXIV, in der die Steighöhen mit Rücksicht auf den schließlichen Trockengehalt der Osmometerflüssigkeit korrigiert worden sind.

Tabelle XXIV

Osmotischer Druck einer zweiprozentigen Lösung nativer Stärke nach verschieden langem Erhitzen auf 120° bei 25°.

Dauer des Erhitzens Stunden	Steighöhe in mm H_2O[2])	$\frac{t}{t_1}$ der einproz. Stärkelösung
1/4	40	—
1	39	3,35
2	38	3,31
3	35	2,51
4	32	2,11

Diese Bestimmungsreihe führt zur Folgerung, daß während desjenigen Vorganges, der durch die Viskositätsabnahme und durch den

[1]) Die Gründe hierfür siehe Wo. Pauli und M. Samec, l. c.

[2]) Eigentlich Stärkelösung.

Verlust der Säure und Basenempfindlichkeit gekennzeichnet ist, der osmotische Druck resp. die molekulare Konzentration der Lösung fast unverändert bleibt. Die kleine Abnahme, die in der Tabelle XXIV auffällt, könnte darin eine Erklärung finden, daß eine bestimmte Menge von Molaten in Lösung vorhanden ist, die nach kurzer Kochdauer die Osmometermembran noch nicht durchdringen können und sich so am osmotischen Druck beteiligen, bei längerer Erhitzungsdauer jedoch so weit depolymerisiert werden, daß sie die Membran passieren können. Unsere Bestimmung des osmotischen Druckes setzt uns auch in die Lage, uns ein ungefähres Bild der mittleren „Molat"größe der Stärke zu verschaffen.

Der von einer zweiprozentigen Stärkelösung ausgeübte osmotische Druck beträgt bei 25° C rund 40 mm Wassersäule oder 3 mm Quecksilber resp. $\frac{3}{760}$ Atmosphären. Da ein Mol im Liter bei 0° C einen Druck von 22,4 Atmosphären ausübt, so enthält — bei Vernachlässigung der Temperaturkorrektur — unsere zweiprozentige Stärkelösung $\frac{3}{760 . 22,4}$ Mole im Liter oder das „Molekular"gewicht beträgt $\frac{20 . 760 . 22,4}{3} = 1,1 . 10^5$. Wenn wir an der bisher geltenden Anschauung festhalten, daß die Stärkelösung Teilchen verschiedenen Dispersitätsgrades enthält, so müßten wir obiger Zahl nur die Bedeutung der mittleren Molatgröße zuschreiben und in einer solchen Lösung wohl neben kleinern auch größere Teilchen annehmen.

Im Vergleich hierzu zeigt die an „löslicher" Stärke durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung H. Friedenthal's [1]), der aus der Siedepunktserhöhung den Wert von 9000 folgert, welcher Mannigfaltigkeit die Dispersität der Stärke in Lösung unterworfen ist. H. Friedenthal's Wert steht der in neuester Zeit von W. Biltz [2]) gefundenen Molekulargröße 6000 sehr nahe.

[1]) H. Friedenthal, Zentralbl. f. Physiologie 12, 849 (1899).
[2]) W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 708 (1913).

Theoretischer Teil.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial bestätigt in vollem Umfange unsere in der Untersuchung über die Lösungsstabilität gemachten Beobachtungen und scheint geeignet, den daselbst unternommenen Versuch zu stützen, die Vorgänge beim Altern der Stärkelösung aus der Existenz und Zersetzung einer Amylophosphorsäure zu verstehen. Dadurch ist allerdings das allgemein kolloidchemische Problem des Alterns zu einem Spezialproblem der Stärkechemie geworden und es galt, den etwas weiten Begriff „Amylophosphorsäure" chemisch möglichst einzuengen. Die Richtigkeit der Annahme eines Stärkeelektrolytkomplexes als Träger der hohen inneren Reibung und als den reaktionsfähigeren Teil der „Stärkesubstanzen" folgt vor allem aus unseren Beobachtungen über das Verhalten verschieden stark entaschter Stärke. Je ausgiebiger die „Reinigung" war, desto niedriger ist die innere Reibung der Stärkelösung und desto kleiner ihre Reaktionsfähigkeit auf Säure- und Basenzusatz. Einen weiteren Fortschritt in der Erkenntnis der Stärkeumwandlung brachte uns die Feststellung, daß auch länger dauerndes „Lösen" die Eigenschaften der Stärke in jener Richtung verschiebt, in der sie sich bei spontanem „Altern" bewegen. Der fast geometrisch gleiche Verlauf der Empfindlichkeitskurven verschieden alter, verschieden stark entaschter und verschieden lange erhitzter Stärkelösungen ließen uns keinen Zweifel darüber, daß die drei Vorgänge, *Altern, Lösung und Entaschung, Ausdrücke ein und derselben Veränderung der Stärkesubstanz sind.*

Es folgt aus diesen Beobachtungen aber auch die Tatsache, daß es nicht auf die *Gegenwart einer bestimmten Aschenmenge* und Aschenart in der Stärke oder Stärkelösung ankommt, um einen gewissen Komplex von Eigenschaften hervorzurufen, sondern vielmehr auch auf eine besondere *Art der Verkettung zwischen dem Kolloid und anorganischem Anteil.* Mit anderen Worten, es ist zweifellos sichergestellt, daß die Stärkesubstanzen mit Elektrolyten Verbindungen eingehen können, die andere Eigenschaften besitzen, als das elektrolytfreie Kohlehydrat; es ist aber ebenso sicher, daß nur eine besondere unter denselben jene Eigenschaften besitzt, die wir an nativer Stärke gefunden haben. Wir haben wiederholt versucht, von einer entaschten

Stärke ausgehend, durch Behandlung derselben mit Salzen oder Basen unter den verschiedensten Bedingungen zu anderen Zustandsformen der Stärke zu kommen. Diese Versuche sind zwar gelungen, aber das im natürlichen Stärkekorn vorkommende Produkt lieferten sie auch entfernt nicht.

Die Vorschriften J. Wolff's und A. Fernbach's sowie G. Malfitano's und A. N. Moschkoff's zur Darstellung aschefreier Stärke sind ohne Zweifel ein Weg, elektrolytärmere Produkte zu liefern; der Mechanismus der Entaschung, d. h. jener Entaschung, bei der sich der große Wandel in den Eigenschaften der Stärke vollzieht, ist aber ein anderer, als man bisher angenommen hat. Die von G. Malfitano gebrauchte Kältekoagulation ermöglicht wohl eine gewisse Trennung von Kolloid und Kristalloid, sie ist aber nicht imstande, jene Kristalloide zu entfernen, die, mit dem Kohlehydrat fester verbunden, vor allem die Eigenschaften der Stärke bedingen. Die Abspaltung dieser Elektrolyte erfolgt im System Stärke/Wasser, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur ist. Wenn es sich also um eine Entaschung der Stärke handelt, so wird man vor allem die Stärkelösung andauernd erhitzen müssen und kann dann, sei es durch Dialyse sei es durch Kältekoagulation das gelöste Kolloid von der Elektrolytlösung trennen.

Mit dieser Tatsache völlig in Uebereinstimmung ist die Angabe von G. Malfitano und A. Moschkoff, daß eine nach J. Wolff und A. Fernbach behandelte Stärke bessere Resultate bei der Entaschung liefert, als die gewöhnliche Handelsstärke. Die mit HCl vorbehandelte Stärke erleidet eben beim Lösen in viel kürzerer Zeit jene Umwandlungen, die das eigentlich entaschende Moment darstellen.

In dem Maße, als wir durch unsere Versuche eine höchst einfache Methode der Entaschung erkannt haben, brachten wir den Beweis, daß das Entfernen von Elektrolyten aus der nativen Stärke nicht die Bedeutung einer Reinigung, sondern die einer weitgehenden Denaturierung besitzt.

Die Amylophosphorsäure bzw. das Amylophosphat unterliegt demnach einem spontanen Zersetzungsprozeß, der um so rascher verläuft, je höher die Temperatur ist, und bei gleichbleibender Temperatur durch Säuren enorm, durch Basen weniger ausgiebig beschleunigt wird. Hierbei steigt die Leitfähigkeit, in ganz kleinem Umfange auch die optische Drehung und das Molatgewicht, während die Alkoholfällbarkeit und die elektrische Ueberführung abnehmen. Symbat damit steigt

auch das Basenneutralisationsvermögen der Stärkelösung gegenüber Phenolphthalein und wie einige von uns mit M. Hirschfeld ausgeführte potentiometrische Messungen zeigen, auch die H-Ionen-Konzentration. So neutralisieren 100 ccm dreiprozentiger Lösung nativer Stärke nach einstündigem Kochen 9,15, nach dreistündigem Erhitzen auf 120° 11,25 ccm $\frac{1}{100}$ n KOH. Aehnlich steigt die Neutralisationskraft der Wolff-Fernbach-Stärke und beträgt nach dreistündigem Erhitzen auf 120° 16,2 ccm, nach siebenstündigem 20,6 ccm $\frac{1}{100}$ n Lauge.

Für uns ist der Vergleich zwischen der Zunahme der Säuerung und der Leitfähigkeit von größtem Interesse. Die Säuerung der nativen Stärke steigt von der ersten zur dritten Stunde auf den 1,2fachen Wert, die elektrische Leitfähigkeit von 4,62 auf 5,31, also ebenfalls auf den 1,2fachen Betrag. Diese wiederholt festgestellte quantitative Uebereinstimmung des Leitfähigkeits- und Säuerungsanstieges führt weiter zur Annahme, daß die Leitfähigkeitsvermehrung eben durch eine Steigerung der H- und Phosphationen in der Lösung herbeigeführt wird. In Fig. 15 laufen die titrimetrisch bestimmte H-Konzentrationskurve und die Leitfähigkeitskurve fast parallel.

So verlockend es wäre, diesen Parallelismus für die weiteren Schlußfolgerungen zu verwerten, müssen wir doch davon Abstand nehmen, da die Titration absolut nicht die wahre H-Ionenkonzentration anzeigt. Die Stärke kann eben zweifellos viel mehr Lauge binden, als dem bloßen Uebergang der primären Phosphate in sekundäre entsprechen würde. So ist man bei einem Anstieg der titrierbaren Lösungen nie sicher, wieviel der zugefügten Lauge tatsächlich durch eine Vermehrung der H-Ionen neutralisiert wird und wieviel durch die Stärke anderweitig weggebunden wird. Da sich während des von uns studierten Prozesses das Stärkekohlehydrat nicht wesentlich verändert, dürfte auch sein Basenbindungsvermögen nicht stark wechseln und damit behalten die Titrationen zur Ermittlung von Vergleichszahlen immerhin eine gewisse Bedeutung.

Der Nachweis, daß der im natürlichen Stärkekorn enthaltene Stärkeelektrolytkomplex nicht ohne weiteres durch Mischen oder gemeinsames Erhitzen der nach dem „Entaschen“ auftretenden Bestandteile restituierbar ist, spricht dafür, daß das Entaschen eine tiefergreifende Veränderung des Anfangsstoffes herbeiführt, als etwa die Zerstörung eines „mechanischen“ Adsorptionsgebildes. Für die Irreversibilität könnte

zunächst eine größere Veränderung des Adsorbens verantwortlich gemacht werden, die allerdings mit manchen unserer Beobachtungen nicht recht in Einklang zu bringen ist. Eine derartige „Veränderung“ einer als Kohlehydrat aufzufassenden organischen Grundsubstanz könnte entweder eine Polymerisation oder Depolymerisation sein, eine Aufspaltung laktonartiger Bindungen oder eine hydrolytische Spaltung. Molatverkleinerungen, Aufspaltungen von Laktonbindungen sowie die Dextrinierung und Verzuckerung wären sämtlich von einer Abnahme der optischen Drehung begleitet, zwei davon auch von einer Zunahme der Molatkonzentration, also einer Steigerung des osmotischen Druckes. Für ausgiebigere Aenderungen letzterer Art geben aber unsere Versuche keine Anhaltspunkte.

Etwas besser würde mit einem Teile unseres experimentellen Beobachtungsmaterials die Annahme harmonieren, daß eine Polymerisation des Kohlehydrats erfolgt, welche die Abnahme des osmotischen Druckes und die Zunahme des optischen Drehvermögens rechtfertigen würde. Damit in Uebereinstimmung steht die in allen Fällen beobachtete partielle Koagulation. So tritt beim Altern, nachdem die hohe innere Reibung geschwunden ist, ein körniger Niederschlag auf, der sich auch beim Lösen bei 120° bildet. Nun beobachtete E. Fouard[1]) eine Polymerisation auch beim Kochen einer durch Kollodium filtrierten Stärkelösung, die sicher nichts von der hochviskosen kolloiden Substanz enthält. Ferner zeigte er, daß eine Stärkelösung die Stärkesubstanz in den verschiedensten Graden der Kondensation enthält. Jede Deutung, welche auf Grund des Verhaltens von optischer Drehung und osmotischem Druck sämtliche Veränderungen der Stärkelösung aus dem Auftreten verschiedener Grade der Kondensation ableitet, müßte gleichzeitig die spezielle Annahme machen, daß unter den vielen koexistierenden Polymerisationsgraden der Stärkesubstanz in der nicht viskosen Lösung derjenige fehlen sollte, der mit dem anwesenden Phosphat das viskose Produkt zu liefern imstande wäre.

So führen unsere Beobachtungen immer mehr zu der bereits geäußerten Annahme, daß hauptsächlich die eigenartige Bindung zwischen der Phosphorsäure und der organischen Substanz die Eigenschaften des Komplexes bedingt. Auch darüber erlauben uns unsere Messungen einige Diskussion.

Die Beeinflußbarkeit des Spaltungsprozesses durch Wechsel der Temperatur und der Reaktion ist bereits hervorgehoben worden. Nicht

[1]) E. Fouard, l. c.

weniger wichtig ist die Abhängigkeit desselben von der Konzentration. Wie aus Tabelle XII und Fig. 18 folgt, ist in verschiedenen Stärkekonzentrationen, ausgenommen die erste Stunde, in gleichen Zeiten ein gleicher Bruchteil der inneren Reibung vernichtet worden. Setzen wir letztere gerade proportional der Konzentration der die Reibung bedingenden Substanz, so folgt aus diesem Versuche, daß beim studierten Prozeß die Konzentration der reagierenden Substanz in gleichen Zeiten um gleiche Bruchteile des Anfangswertes abnimmt. Dies ist aber ein Kennzeichen für Reaktionen erster Ordnung nach Art der Esterverseifungen, Rohrzuckerinversion u. a.

Alle uns bekannten Literaturangaben und vor allem unsere eigene experimentelle Erfahrung lassen sich am besten mit der Annahme vereinen, daß die Phosphorsäure mit dem Kohlehydrat esterartig gebunden ist. Dadurch ist der wiederholt aufgestellten Forderung nach organischer Bindung des Phosphors Rechnung getragen und doch die Möglichkeit einer leichten Abspaltbarkeit gegeben. Die chemische Formulierung einer solchen Verkettung ist bei der Stärke als Polyose ohne weiteres möglich, wobei allerdings eine große Zahl von strukturellen Bindungsarten denkbar ist. Uns erscheint mit Rücksicht auf die drei so verschiedenen Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure die Annahme einer Monoamylophosphorsäure die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben; für eine solche Substanz gälte dann die typische Gruppierung[1]):

$$R.CH_2O - P \begin{matrix} \nearrow\!\!\!\nearrow O \\ - OH \\ \searrow OH. \end{matrix}$$

Sie kann als zweibasische Säure zweierlei Salze liefern, andererseits aber durch Verseifung unter Abgabe von Phosphorsäure zerlegt werden. Die hierbei frei werdende organische Substanz könnte ohne weiteres mit einem Gliede der Amylosenreihe identisch sein. Wie die Annahme der Amylophosphorsäure das Verhalten der Stärkelösung Basen und Säuren gegenüber erklärt, ist in der II. Mitteilung gezeigt worden.

Die relativ kleine Menge der Asche, die im Stärkekorn enthalten ist, kann nicht als Gegenbeweis gegen diese Anschauung gelten. Wir fanden ja auf Seite 184, daß in 100 g Stärke mindestens 0,0021 Grammmoleküle primäres Phosphat enthalten sind, oder ein Mol Phosphat auf rund 50000 g Stärke. Nehmen wir als Molekulargewicht der

[1]) Versuche, die Amylophosphorsäure synthetisch herzustellen, sind im Gange.

Stärke bloß 10000 an (im Anschluß an H. Friedenthal), was sicher nicht hoch gegriffen ist, so wäre etwa $\frac{1}{5}$ der im Stärkekorn enthaltenen Stoffe als Amylophosphorsäure vorhanden, eine Schätzung, die mit der von L. Maquenne und E. Roux[1]) geschätzten Amylopektinmenge übereinstimmt.

Unter den Hauptmerkmalen der Amylophosphorsäure steht die hohe innere Reibung („schleimiger" Charakter), ihre Reaktionsfähigkeit mit Säuren und Basen und ihr Charakter als elektronegatives Kolloid; mit Jod liefert sie violette Färbung. In allen diesen Punkten stimmen ihre Eigenschaften mit dem von L. Maquenne und E. Roux[2]) postulierten, von Z. Gružewska[3]) dargestellten Amylopektin überein, so daß sich unsere bereits einmal geäußerte Vermutung[4]), das Amylopektin sei ein Stärkeelektrolytkomplex, gut begründen läßt. In dieser Erkenntnis übernehmen wir den Namen Amylopektin für unseren Stärkephosphorsäureester und müssen vor allem jene Einwände zu entkräften suchen, die von E. Fouard[5]) gegen die Existenz des Amylopektins als einer besonderen Substanz erhoben worden sind.

A priori sind weder die Argumente L. Maquenne's und Z. Gružewska's für, noch die Einwände E. Fouard's gegen die Annahme des Amylopektins beweisend. So ist der Umstand, daß die Lösung des nativen Stärkekorns eine weniger intensive Jodfarbe liefert, als L. Maquenne's künstliche Amylose, im Hinblick auf den heutigen Stand der Dispersoidchemie und namentlich im Hinblick auf die Untersuchungen W. Harrison's[6]) kein strikter Beweis für die Heterogenität des Stärkekorns. Ebensowenig läßt der bei der Verzuckerung nur langsam veränderliche Dextrinrest, wie E. Fouard zeigte, einen sicheren Schluß auf die Existenz des Amylopektins zu. Ebenso berechtigt ist der Einwand E. Fouard's gegen die Reindarstellung des Amylopektins durch kombinierte Laugen und Alkoholwirkung.

Noch weniger begründet aber sind die Beweise, die E. Fouard gegen das primäre Vorhandensein des Amylopektins im Stärkekorn anführt. Solange man die wesentlichen Eigenschaften eines Stoffes so gar nicht kennt, ist es schwer, durch experimentelle Argumente

[1]) L. Maquenne und E. Roux, Ann. Chim. Phys. 9, 179 (1906).
[2]) L. Maquenne und E. Roux, l. c.
[3]) Z. Gružewska, Compt. rend. 146, 540 (1909).
[4]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. 4, 166 ff. (1912).
[5]) E. Fouard, l. c. 22 ff.
[6]) W. Harrison, Koll.-Zeitschr. 9, 5 (1911).

sein Dasein als chemisches Individuum zu beweisen oder zu negieren. Z. Grużewska stellte ja das Amylopektin dar in der Voraussetzung, daß Laugen dasselbe nicht verändern; E. Fouard negiert es in der Meinung, daß Säuren es unbeeinflußt ließen. Von seinem Standpunkte aus hat jeder der beiden Forscher Recht: so wie Z. Grużewska arbeitete, mußte sie zu zwei besonderen Produkten kommen, und in der Art, wie E. Fouard experimentierte, mußte er zu einer „homogenen" Lösung gelangen.

Unserer Erfahrung nach bietet nun die Methode der Frau Z. Grużewska eher Aussicht, zu einem von L. Maquenne vermuteten Amylopektin zu führen, denn das Amylophosphat widersteht viel eher der Laugenwirkung als der Säurewirkung. Wenn E. Fouard durch Vorbehandlung mit einer Säure das Amylophosphat in die freie Säure überführt, so genügt schon ein kurzes Erhitzen mit Wasser, um den Verseifungsprozeß einzuleiten. Hierbei sowie beim Altern im Kollodiumfilter, zersetzte sich ihm eben jenes Produkt, dessen Existenz er dann zu leugnen gezwungen war.

Ob außer den Amylophosphaten im natürlichen Stärkekorn (nicht etwa in der Lösung) noch andere Stoffe vorkommen (Amylosen), geht aus unserer Untersuchung so lange nicht hervor, als das Molekulargewicht (nicht Molatgewicht) der Säure unbekannt ist. Doch müssen die Beweise L. Maquenne's und Z. Grużewska's für deren Existenz als zwingend anerkannt werden.

So führen unsere Untersuchungen zu demselben Ergebnis, zu dem L. Maquenne und E. Roux kamen, nur mit dem Fortschritt, daß die Klassifikation Amylopektin — Amylose auf die Verbindung der letzteren mit Phosphorsäure zurückzuführen ist. Es erscheint uns als ein besonderer Vorteil unserer Anschauung, daß sie mit einem Schlage die so divergierenden Ansichten verschiedener Forscher zu vereinigen imstande ist und die einander widersprechenden Beobachtungen aufzuklären vermag.

Dies gilt nicht nur von der modernen Lehre über die Zusammensetzung des Stärkekorns, auch die älteren Anschauungen, vor allem die Klassifikation A. Meyer's, kommen zu ihrem Recht.

Zum Verständnis der Versuche von A. Meyer[1]) trägt vor allem eine unserer Beobachtungen bei: daß selbst bei 120° jene Lösungen, die ihre hohe innere Reibung verloren haben, eine körnige Masse abscheiden. Dieses Produkt, das erst beim Erhitzen auf höhere

[1]) A. Meyer, l. c. 7.

Temperatur (150°) in Lösung zu bringen ist, erinnert in vielfacher Hinsicht an die Amylozellulose L. Maquenne's und die α-Amylose A. Meyer's. Uns erscheint die Frage von Interesse, wo denn der Grund für diese selbst in der Hitze erfolgende Koagulation liegen mag. Daß sie sowohl in der Hitze als auch in der Kälte erfolgt, ist sichergestellt; in jedem Falle tritt sie dann ein, wenn die hohe innere Reibung geschwunden ist (also in der Hitze früher als in der Kälte). Da die Retrogradation nach L. Maquenne[1]) in der Kälte rascher erfolgt als beim Erwärmen, müssen wir auch bei der beobachteten Koagulation eine Beziehung zwischen der hohen Viskosität und der Fällung annehmen, sei es als kolloidchemisches Phänomen, etwa so, daß das Amylopektin als Schutzkolloid die Koagulation einer schwerlöslichen Substanz hindert, sei es als chemische Erscheinung in dem Sinne, daß diese schwerlösliche Substanz sich während des Zerfalles der Amylophosphorsäure gebildet hat. Wir haben das Phänomen nicht näher studiert und können, gestützt auf eigene Beobachtungen, keine Entscheidung der zwei Möglichkeiten treffen. Wohl aber scheint uns heute auf Grund der Experimente A. Meyer's die zweite Ansicht wahrscheinlicher.

A. Meyer stellte seine α-Amylose durch Behandlung des Stärkekleisters resp. Stärkekornes mit Malzauszug, verdünnter HCl oder Speichel dar. In allen Fällen erhielt er Skelette der Stärkekörner, deren mikroskopisches Bild mit den Amylopektinskeletten der Frau Z. Gružewska[2]) identisch ist. Diese morphologische Uebereinstimmung wird zum Teil durch das Verhalten der zwei beschriebenen Produkte gegenüber Jod ergänzt, mit dem beide eine rotbraune bzw. braunviolette Farbe liefern. In Fortsetzung seiner Versuche findet aber A. Meyer ganz andere Eigenschaften für seine α-Amylose als L. Maquenne und Z. Gružewska für das Amylopektin. Die schwere Löslichkeit, die große Resistenz der α-Amylose gegen Diastasewirkung sind vor allem die Kennzeichen, die L. Maquenne für die höchsten Glieder der Amylosen anführt. Eine nähere Betrachtung der Meyer'schen Arbeitsweise liefert uns auch dafür die Erklärung. Eine 15stündige Behandlung der Stärkekörner mit 1,5 prozentiger Salzsäure bei 80° reicht ja bei weitem aus, um alles Amylophosphat zu zerstören. Ebenso könnte das bei der Enzymwirkung auftretende α-Amyloseskelett ein Analogon zu der bei der diastatischen Koagu-

---

[1]) L. Maquenne, Compt. rend. **137**, 797 (1903); vgl. M. Samec, l. c.

[2]) Z. Gružewka, l. c.

lierung der Stärke (A. Fernbach und J. Wolff)[1]) auftretenden Amylozellulose bilden.

Der Umstand aber, daß morphologisch die α-Amyloseskelette und die Amylopektinsäcke identisch sind, gibt uns einen Hinweis darauf, daß A. Meyer's α-Amylose eben aus dem Amylopektin entsteht und daß letzteres durch Verbindung der höchsten Glieder der Amylosen mit Phosphorsäure und deren Neutralisation entstanden ist.

A. Meyer's β-Amylose wäre dann ein Sammelname für die niedrigen Glieder der Amylosenreihe. Der einzige Gegensatz zwischen der jetzigen Lehre über die Stärkesubstanzen und der Theorie A. Meyer's ist der, daß wir nicht in der β-Amylose (wie noch in unserer I. Mitteilung angenommen wurde), sondern im Amylopektin, also der Muttersubstanz der α-Amylose, den stark lyophilen Bestandteil des Stärkekorns zu erblicken haben.

Im Sinne unserer Vorstellungen ließen sich auch unsere experimentellen Beobachtungen über die Umwandlungen der Stärkesubstanz glatt veranschaulichen.

Das native Stärkekorn enthält eine bestimmte Menge eines amylophosphorsauren Salzes, vermutlich auch freie Amylophosphorsäure. Die Menge dieser Substanz kann von Korn zu Korn wechseln und wohl auch unter verschiedenen Vegetationsbedingungen und klimatischen Verhältnissen schwanken. Bei der technischen Gewinnung der Stärke durch Schlämmen mit nicht destilliertem Wasser wird die Amylophosphorsäure partiell neutralisiert unter Bildung von primären und sekundären Amylophosphaten, außerdem kann innerhalb des Stärkekornes eine Fällung von schwerlöslichen sekundären und tertiären Phosphaten erfolgen.

Eine andauernde Dialyse der Stärkekörner gegen destilliertes Wasser kann höchstens einen Teil der letzteren entfernen, ohne die sonstige Zusammensetzung wesentlich zu verändern. Die Vorbehandlung mit HCl bringt event. vorhandene unlösliche Salze in Lösung und macht die Amylophosphorsäure frei, bzw. bedingt die Bildung primärer Amylophosphate. Die nun erzeugte eigene saure Reaktion beschleunigt außerordentlich die Zerstörung der Säure beim Lösen, so daß die Lösung der Wolff-Fernbach-Stärke alsbald ganz frei von Amylopektin ist. Die geringe Beständigkeit der freien Säure macht es verständlich, daß die mit HCl vorbehandelte Stärke allmählich von selbst

[1]) A. Fernbach und J. Wolff, Compt. rend. **139**, 1217 (1904), und **140**, 95 (1905).

den Charakter der löslichen Stärke annimmt (J. Wolff und A. Fernbach). Eine solche autolytische Zersetzung spielt sich — soweit unsere Erfahrung reicht — auch in der nativen (nicht Handels-) Stärke und wohl auch im Kartoffelknollen ab.

Der Umstand, daß im Quellungsgebiet der Stärke fast momentan die Leitfähigkeit ansteigt, spricht dafür, daß bei dieser Temperatur erst das Amylophosphat in Aktion tritt. Der nähere Mechanismus des Vorganges bei der Quellungstemperatur muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten werden. Beim Lösen der Stärke vollzieht sich allmählich die Verseifung der Amylophosphorsäure bzw. des Amylophosphats und davon hängt die Abnahme der inneren Reibung und Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit ab. Die Verseifung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$RCH_2O - P \begin{matrix} /\!\!/ O \\ - OK \\ \diagdown OH \end{matrix} + HOH = RCH_2OH + P \begin{matrix} /\!\!/ O \\ - OK \\ \diagdown (OH)_2. \end{matrix}$$

Vor der Verseifung beteiligen sich an der Stromleitung die Ionen $K^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und $RCH_2 . OP \begin{matrix} /\!\!/ O'' \\ - O \\ \diagdown O, \end{matrix}$ nach erfolgter Verseifung aber $K^{\cdot}$, $2H^{\cdot\cdot}$ und PO'''_4.

Die äquivalente Leitfähigkeit des primären Phosphats haben wir auf Seite 184 zu $303 . 10^{-3}$ berechnet. Das Aequivalent-Leitvermögen des Amylophosphats aber wäre, wenn wir die Wanderungsgeschwindigkeit des Amylophosphations mit 40 schätzen (vgl. Wo. Pauli und Sven Odén), gleich $\frac{65 + 318}{2} + 40 = 231 . 10^{-3}$. Da sich die Normalität der Lösung in bezug auf das PO_4-Ion bei der Verseifung nicht ändert, so entspricht das Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit auch dem der spezifischen und es müßte, in der Voraussetzung, daß beide Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, diese Leitfähigkeit von 231 auf 303, also im Verhältnis 1 : 1,31, zunehmen. Tatsächlich ist der Leitfähigkeitsanstieg viel größer (1 : 1,5 bis 1 : 2). Es muß dahingestellt bleiben, wie weit an dieser Abweichung die Veränderung der Viskosität, wie weit eine schwächere Dissoziation des Amylophosphats verantwortlich ist.

Ueberläßt man eine Stärkelösung sich selbst, so treten die Alterungsphänomene auf, von denen wir uns nach Tabelle XVI etwa folgendes Bild schaffen können. An dem Prozesse sind zunächst zwei Stoffe beteiligt: das Amylophosphat und die Amylosen. Das erstere ist

lyophil und lösungsstabil, die letzteren zum Teil schwer löslich. Beim Altern werden nach Z. Gružewska[1]) die Amylosen abgeschieden und reißen das Amylopektin fast gänzlich aus der Lösung mit. Außerdem aber wird beim Altern das Amylopektin verseift (M. Samec) und liefert höchstwahrscheinlich schwerlösliche Amylosen, die als Keime zur Abscheidung anderer Amylosen dienen können. Die zwei Prozesse zeigen in bezug auf die Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration vielfach scharfe Antagonismen. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Amylopektins steigt mit steigender Temperatur, weshalb bei höherer Temperatur die innere Reibung rascher abnimmt als bei niedriger (Fig. 20). Umgekehrt sinkt mit abnehmender Temperatur die Lösungsstabilität der Amylosen, es tritt partielle Abscheidung der gelösten Substanzen (Amylose + Amylopektin) ein, der Gehalt des Amylopektins in der Lösung sinkt und damit die innere Reibung. Steigert man die Konzentration der Lösung, so vermehrt man einerseits die Tendenz der Amylosen zur Flockung, andererseits aber auch die Schutzwirkung des Amylophosphats. So bleibt bei 35° in zweiprozentiger Lösung die innere Reibung fast konstant (Fig. 22). In anderen Konzentrationen überwiegt die Flockungstendenz der Amylosen und die innere Reibung sinkt zeitlich mit verschiedener Geschwindigkeit.

Die im Stärkekleister vorhandene Amylophosphorsäure kompliziert auch den Verlauf des diastatischen Stärkeabbaus insofern, als erst nach Zerstörung der Amylophosphorsäure jener Eingriff erfolgen dürfte, der zur Verzuckerung der Stärke führt. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen alle Angaben über stärkeverflüssigende, stärkekoagulierende Enzyme theoretisch begründet und fügen sich vollkommen in den Rahmen unserer Anschauung, ebensogut, wie der von L. Maquenne bei der Verzuckerung der amylopektinhaltigen Stärke gefundene Dextrinrest.

Zusammenfassung.

1. Die drei Prozesse, das Entaschen, Lösen und Altern bedingen die gleiche Veränderung der Eigenschaften von Stärkelösungen: Abnahme der inneren Reibung und Abnahme der Beeinflußbarkeit der letzteren durch Säuren und Basen. Die genannte Veränderung vollzieht sich um so rascher, je höher die Temperatur ist.

2. Bei gleichbleibender Temperatur wird in gleichen Zeiten bei verschieden konzentrierten Lösungen ein gleicher Bruchteil der Anfangsreibung vernichtet.

[1]) Z. Gružewska, Journ. physiol. path. gèn. 14, 7 (1912).

3. Symbat mit der Viskositätsabnahme steigt die elektrische Leitfähigkeit, sinkt die Alkoholfällbarkeit und die elektrisch überführbare Menge. Der osmotische Druck sinkt dabei nur wenig, während die optische Drehung ein wenig steigt. Die titrierbare Säure nimmt zu.

4. Das Stärkekorn gibt bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Elektrolyte an Wasser ab. Die Abgabe derselben setzt erst im Quellungspunkt mit größerer Schnelligkeit ein. Symbat damit ändert sich sprungweise das Aufnahmevermögen der Stärkekörner für Wasser.

5. Die gemachten Beobachtungen lassen sich alle durch die Annahme einer Amylophosphorsäure befriedigend erklären. Die Annahme derselben erklärt auch verschiedene sich zum Teil widersprechende Beobachtungen anderer Forscher.

Studien über Schutzkolloide.
Erste Reihe: Stärke als Schutzkolloid.
I. Mitteilung: Ueber kolloides Silber.

Von A. Gutbier und E. Weingärtner.
(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Eingegangen am 2. August 1913)

Inhalt.

I. Einleitung.

Die hervorragende Stellung, die — namentlich dank den klassischen Untersuchungen C. Paal's — verschiedene organische Stoffe heute infolge ihrer ausgeprägten Eigenschaft, anorganische Kolloide weitgehend zu schützen, in kolloidchemischer Beziehung einnehmen, hat mich veranlaßt, mit zahlreichen Mitarbeitern verschiedene Reihen von systematischen Untersuchungen über das Verhalten und die Wirkung von Schutzkolloiden und der durch sie geschützten anorganischen Kolloide – unter besonderer

Berücksichtigung derjenigen, welche nach den von mir ausgearbeiteten Verfahren bereitet werden können — auszuführen bzw. zu beginnen.

Bei der großen Bedeutung der Stärke erschien es Herrn Dr. E. Weingärtner und mir verlockend, zu allererst die Schutzwirkung dieses für das tierische und pflanzliche Leben so wichtigen Stoffes anorganischen Kolloiden gegenüber einem eingehenden Studium zu unterziehen, um so mehr als ein Blick in die Literatur lehrt, daß auf diesem Gebiete noch recht wenig gearbeitet worden ist[1]).

Für unsere einleitenden Versuche kam es darauf an, ein möglichst gut untersuchtes anorganisches Dispersoid studieren zu können. Aus diesem Grunde haben wir die neuen Untersuchungen mit durch Stärke geschütztem kolloiden Silber begonnen.

* * *

Es wird heute wohl allgemein anerkannt, daß die Schutzwirkung auf Teilchenvereinigung beruht. Man wird finden, daß die diesbezüglichen Erfahrungstatsachen, die R. Zsigmondy in seinem Lehrbuche[2]) übersichtlich zusammengestellt hat, und die den hohen Wert der Schutzkolloide bedingen, durch unsere Untersuchungen weitgehend bestätigt und, wie wir annehmen zu dürfen glauben, in manch einer Beziehung auch noch erweitert werden.

Was den besonderen Fall der Schutzwirkung von organischen Kolloiden auf die Koagulation anorganischer disperser Systeme unter dem Einflusse von Elektrolyten anbetrifft, so verdankt man G. R. Mines[3]) eine wertvolle Studie aus jüngster Zeit. Dieser Forscher hat schon darauf hingewiesen, daß zur Erklärung dieser besonderen Schutzwirkung zwei Hypothesen bestehen. Nach der ersten Anschauung bilden die Emulsoide eine dünne Schicht über den suspensoiden Partikelchen, wodurch ihre Empfindlichkeit gegen Salze eine Herabsetzung erfährt. Die zweite Hypothese lehrt, daß die emulsoiden Teilchen zwischen den suspensoiden liegen, das aktive Ion des hinzugefügten Elektrolyten adsorbieren und so die suspensoiden Partikelchen ihrer Einwirkung entziehen. Die von G. R. Mines mitgeteilten Versuchsergebnisse sprechen durchaus zugunsten der ersteren Auffassung, und es scheint, soweit wir die Verhältnisse jetzt schon zu überblicken in der Lage sind, als ob auch unsere Untersuchungen eine gleiche Bestätigung ergäben. Wir wünschen aber, vorher noch

[1]) Die entsprechenden Literaturzitate werden bei der Beschreibung der einzelnen Versuche gegeben werden.

[2]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 65 und 121.

[3]) G. R. Mines, Kolloidchem. Beih. 3, 191 (1912).



genügendes experimentelles Material beibringen zu können, ehe wir uns zu dieser interessanten Frage äußern, und sehen deshalb zunächst von theoretischen Interpretationen unserer Beobachtungen ab.

* * *

Das gesteigerte Interesse für die Kolloidchemie und die sich mächtig bahnbrechende Erkenntnis ihres Wertes für alle Gebiete der reinen und angewandten Naturwissenschaften hat es mit sich gebracht, daß in den letzten Jahren sehr bedeutsame, die kolloidchemischen Arbeitsmethoden in gebührender Weise berücksichtigende Untersuchungen auch auf dem Gebiete der Stärke ausgeführt worden sind. Eine Zusammenstellung dieser wichtigen, von L. Maquenne[1]), L. Maquenne und E. Roux[2]), Z. Gatin-Gružewska[3]), E. Fouard[4]), J. Wolff und A. Fernbach[5]), G. Malfitano und A. Moschkoff[6]) und F. Bottazzi und C. Victorow[7]) hat kürzlich M. Samec[8]) gelegentlich seines Berichts über die von ihm ausgeführten, interessanten pflanzenkolloidchemischen Studien gegeben, so daß wir darauf verweisen können. Wir müssen aber wenigstens kurz hervorheben, daß die unangenehmste aller Eigenschaften des Stärkekleisters, nämlich die des verhältnismäßig frühzeitigen Alterns, auch uns recht viel zu schaffen gemacht hat[9]) und natürlich von ganz wesentlichem Einflusse auf die Stabilität unserer Silbersole war.

II. Die verwendeten Stärkelösungen.

Aus all den neueren Untersuchungen über die Stärke — mögen die theoretischen Anschauungen der Autoren über die Natur dieses Kolloids auch noch so entgegengesetzt sein — läßt sich eine wichtige

[1]) L. Maquenne, Compt. rend. **137**, 88, 797 und 1266 (1903); **138**, 213 und 375 (1904).

[2]) L. Maquenne und E. Roux, Ann. Phys. et Chim. [8] **9**, 179 (1906).

[3]) Z. Gatin-Gružewska, Compt. rend. **146**, 540 (1908); **152**, 785 (1911).

[4]) E. Fouard, L'état colloïdal de l'amidon et sa constitution physicochimique (Paris 1911).

[5]) J. Wolff und A. Fernbach, Compt. rend. **137**, 718 (1903); **138**, 49 (1904).

[6]) G. Malfitano und A. Moschkoff, Compt. rend. **150**, 710 (1910); **151**, 817 (1910); **154**, 443 (1912).

[7]) F. Bottazzi und C. Victorow, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **18**, II, 87 (1909); [5] **19**, II, 7 (1910).

[8]) M. Samec, Kolloidchem. Beih. **4**, 132 (1912).

[9]) Vgl. hierzu auch W. Pauli und L. Flecker, Biochem. Zeitschr. **41**, 461 (1912).

Tatsache erkennen, nämlich die, daß für die Beständigkeit der Stärkelösungen die Gegenwart von Elektrolyten von besonderer Wichtigkeit ist. Da es sich bei unseren Untersuchungen darum handelte, möglichst stabile Kolloide zu erhalten, war eine fast vollkommen von Elektrolyten befreite Lösung, wie man sie z. B. nach dem Verfahren von G. Malfitano und A. Moschkoff[1]) durch wiederholtes Ausfrieren gewinnen kann, von Anfang an zu verwerfen. Obwohl uns die Reinheit einer solchen Stärke bestach, lehrten doch schon die ersten orientierenden Versuche, daß solch reine Lösungen wegen ihrer Instabilität nicht zu gebrauchen waren. Durch Behandlung von Rohstärke mit kaltem Wasser läßt sich bekanntlich nur ein geringer Teil der Mineralsubstanz entfernen. Tatsächlich deckten sich denn auch die Resultate unserer Versuche, die wir mit einer so behandelten und ausgiebig zentrifugierten Stärke anstellten, in bezug auf Schutzwirkung und Reduktionsvermögen vollkommen mit den Ergebnissen, die wir mit dem käuflichen Rohprodukte erhielten. Dagegen erwies sich die Verwendung einer nach den Angaben von J. Wolff und A. Fernbach[2]) gereinigten Stärke, auf die wir später noch zu sprechen kommen, entschieden von Vorteil. Da aber diese elektrolytarme Stärke sich von der gewöhnlichen wesentlich unterscheidet, benutzten wir zunächst eine von uns nicht besonders gereinigte, sondern nur filtrierte Stärkelösung. Und zwar wurden die Versuche zuerst mit einem auf die übliche Weise bereiteten, also bei 100° aufgekochtem Kleister, weiter aber auch mit einem bei 120° unter Druck hergestellten Stärkehydrosol angestellt.

Benutzt wurde ausschließlich reine Weizenstärke des Handels[3]) (Amylum tritici purum), deren Aschengehalt durch verschiedene Analysen zu 0,2 Proz. im Durchschnitt ermittelt wurde. Die Asche enthielt Kalium-, Kalzium-, Magnesium- und Eisenphosphat.

Eine abgewogene Menge der im Exsikkator getrockneten Substanz wurde mit einem abgemessenen Volumen Wasser zum Brei angerührt und in dünnem Strahle in die nötige Menge kochenden Wassers eingegossen. Nachdem man das Ganze kurze Zeit aufgekocht hatte, filtrierte man unter Druck und kochte das Filtrat $1\frac{1}{2}$—2 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen zeigte die ziemlich trübe Flüssigkeit unten eine dichter aussehende Schicht; schon am nächsten Tage

[1]) G. Malfitano und A. Moschkoff, l. c.
[2]) J. Wolff und A. Fernbach, Compt. rend. **140**, 1403 (1905).
[3]) Präparat von C. H. Burk, Stuttgart.

hatte sich eine geringe Abscheidung von feinen weißen Körnchen am Boden gebildet, und mit der weiteren Zunahme der pulverigen Sedimentation trat allmählich eine Klärung der darüber stehenden Flüssigkeit ein.

Die Tatsache, daß unsere Versuchslösung etwas trübe erschien, verliert dadurch an Bedeutung, daß meist nur kleine Volumina der 1—0,1prozentigen Stärkelösung zu einer großen Flüssigkeitsmenge hinzugegeben wurden. So war die Trübung, wie durch vergleichende Versuche festgestellt wurde, kaum stärker als diejenige, welche von den Eiweißspaltungsprodukten C. Paal's bewirkt werden, während zugegeben werden muß, daß Lösungen von Gummi arabicum oder von Gelatine gleicher Konzentration einen höheren Grad von Klarheit besitzen.

Die Stärkelösungen veränderten Phenolphthalein nicht und färbten Methylorange gelb, Lackmus violett.

III. Versuche mit bei 100° bereiteten Stärkelösungen.

a) Reduktion mittels Hydrazinhydrats.

Um zunächst den Einfluß verschiedener Konzentrationen der Stärkelösungen auf die Bildung von kolloidem Silber kennen zu lernen, wurde je 1 ccm Silbernitratlösung (1:1000) mit wechselnden Mengen von Stärkelösung (1:1000) und mit Wasser so gemischt, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 10 ccm betrug. Dann gab man je fünf Tropfen einer frisch bereiteten Hydrazinhydratlösung[1]) (1:2000) hinzu, ließ die Gemische stehen und beobachtete die eintretenden Veränderungen wie folgt (Tabelle I)[2]).

Zahlreiche Einzelversuche, auf die wir hier unmöglich näher eingehen können, lehrten übereinstimmend, daß die Farbe der Systeme sich mit zunehmender Stärkekonzentration nach Rot hin vertieft.

---

[1]) Als Ausgangsmaterial wurde reines Hydrazinhydrat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, verwendet.

[2]) Alle Versuchsreihen sind dreimal angestellt worden, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Ergebnisse sich zu jeder Zeit mit gleichen Erfolgen reproduzieren ließen. Die Gefäße, mit denen wir arbeiteten, wurden immer auf das peinlichste gesäubert, und etwa vorhandene Silberkeime wurden durch Auskochen der Gefäße mit konzentrierter Salpetersäure beseitigt. Die von uns benutzten Büretten waren so eingerichtet, daß ein Tropfen 0,025 ccm entsprach. Die Hydrazinhydratlösung, die täglich frisch bereitet wurde, gab man aus einem Tropfgläschen zu, das Tropfen von 0,05 ccm lieferte.



Das stimmt mit den von J. C. Blake[1]) zuerst mitgeteilten Beobachtungen überein[2]), nach denen sich rotes kolloides Silber immer dann bildet, wenn die Reduktion in Gegenwart von „organischen Stoffen oder typischen Kolloiden" erfolgt, und nach denen blaues kolloides Silber dann zu erwarten ist, wenn keine oder nur wenig organische Substanz anwesend ist[3]).

Tabelle I
Gesamtvolumen der Flüssigkeit: 10 ccm.

Versuch Nr.	Stärkelösung (1:1000) ccm	Sofort nach der Herstellung: Farbe in der Durchsicht	Sofort nach der Herstellung: Farbe in der Aufsicht	Nach einem Tag: Farbe in der Durchsicht	Nach einem Tag: Farbe in der Aufsicht	Bodensatz
1	0	grünlich blau	rötlich grau	farblos	—	schwarz metallisch
2	0,025	schwach braun	grau	grünlich	grau	braun; z. T. metallisch
3	0,1	schwach braun	„	grünlich braun	„	braun
4	0,5	braun	„	schwach braun	„	„
5	1	„	„	braun	„	„
6	2	tief braun	grünlich grau	tief braun	„	„
7	3	rehbraun	grünlich grau	rehbraun	„	„
8	5	braunrot	graubraun	braunrot	„	„
9	9	„	„	„	„	„

Zu den nun folgenden Untersuchungen, die rein systematischen Charakter trugen, genau in der Art und Weise angestellt wurden, wie es früher bei dem Studium des kolloiden Goldes[4]) geschehen ist, und deshalb nicht in extenso mitgeteilt werden sollen, dienten als Reaktionsflüssigkeiten n/10 Silbernitrat-, 0,05 prozentige Stärke- und auf 1:2000 verdünnte Hydrazinhydratlösungen.

---

[1]) J. C. Blake, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 243 (1903).

[2]) Vgl. hierzu auch A. Gutbier und G. Hofmeier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 77 (1905).

[3]) Vgl. hierzu den Bericht von R. Zsigmondy, Kolloidchemie 125, Ueber die ultramikroskopische Untersuchung von verschiedenen Sorten kolloiden Silbers.

[4]) A. Gutbier, Koll.-Zeitschr. **9**, 175 (1911).

Die erste Versuchsreihe wurde in der Richtung: Stärke → Wasser → Silbernitrat → Hydrazinhydrat sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 50° angestellt, wobei wir allgemein folgendes beobachteten.

Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man durchgängig unter verhältnismäßig langsam verlaufender Reduktion — die kolloiden Systeme bilden sich meist erst beim Umschütteln der Gemische — schön rehbraune Hydrosole, die in der Aufsicht zunächst immer den typischen Petroleumschimmer zeigen, bald aber grünlichgrau bis dunkelolivengrün erscheinen. In der Wärme tritt die Reduktion und damit auch die Entstehung der dispersen Phase mit ungleich größerer Geschwindigkeit und meist immer unter Wolkenbildung ein. Die Systeme sind, im durchfallenden Lichte betrachtet, mehr gelbstichig braun, als die bei Zimmertemperatur bereiteten, und nur sehr selten rotbraun. In der Aufsicht erscheinen sie alle trübe und graubraun von sehr heller bis tief dunkler Nuance. Das weist auf eine bei erhöhter Temperatur gesteigerte Wirksamkeit des Reduktionsmittels und dadurch bewirkte Entstehung von gröberen Silberteilchen hin, wie denn tatsächlich unter diesen Bedingungen eine höhere Hydrazinkonzentration schließlich sogar zur irreversiblen Ausflockung führt. Indessen waren die unter normalen Konzentrationsverhältnissen bereiteten Kolloide von derselben Haltbarkeit wie diejenigen, die man bei Zimmertemperatur erhielt.

Die zweite Versuchsreihe wurde in der Richtung: Stärke → Wasser → Hydrazinhydrat → Silbernitrat unter sonst gleichen Bedingungen angestellt.

Bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir die gleichen, schön rehbraunen Systeme wie oben. Bei den ersten Gliedern der Versuchsreihe — wo also sich das Reduktionsmittel in einer geringen Menge von Stärkelösung → Wasser befand und demgemäß gegenüber der tropfenweise hinzugegebenen Silbernitratlösung im großen Ueberschusse vorhanden war — entstanden anfangs braunviolette Flüssigkeiten, die aber bei weiterem Zusatz von Silbernitrat allmählich wieder intensiv braun wurden. Ein großer Ueberschuß von Hydrazinhydrat, insbesondere von nicht zu stark verdünntem, ruft immer rein violette bis stark blaustichig violette Farbentöne hervor. Die in der Wärme angestellten Versuche ergaben hier etwas bessere Resultate, als sie bei umgekehrter Reihenfolge der Reagenzien beobachtet wurden. Wohl tritt auch hier die Reduktion schon beim ersten hinzugefügten Tropfen ein, doch sind die Systeme in der Durchsicht zu Beginn

immer mehr rotstichig braun und nehmen erst bei weiterem Hinzufügen von Silbernitratlösung rein braune Farbentöne an. Im auffallenden Lichte sind sie graubraun bis dunkelolivengrün und immer trübe.

Bei allen normal verlaufenen Versuchen schieden die kolloiden Systeme nach Verlauf von 12—24 Stunden einen dunkelbraunen pulverigen Bodensatz ab, der sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln mit Wasser meistenteils, beim Erhitzen mit Wasser immer wieder zum Hydrosol aufnehmen ließ. Diese Sedimentation, die nach ihrem ganzen Verhalten und nach alledem, was wir heute über die Natur der Stärke wissen, keineswegs als Folge einer „Aussalzung" aufzufassen ist, sondern nur durch das „Altern" der Stärke bedingt wird, ist zunächst sehr gering, vergrößert sich aber mit der Zeit derartig, daß sie im Verlaufe einiger Monate zu einer fast vollständigen Entflockung der Flüssigkeiten führt[1]).

Es war notwendig, einige besonders charakteristische von diesen kolloiden Systemen in größeren Mengen zu bereiten, der Dialyse zu unterwerfen und die dann weitgehend gereinigten Hydrosole auf ihr spezielles Verhalten zu untersuchen. Um an der Hand sicherer Vergleichspunkte den Einfluß der Stärke auf das kolloide Silber studieren zu können, haben wir diese Versuche in genau derselben Art und Weise angestellt, wie A. Gutbier und G. Hofmeier[2]) die bei Gegenwart von Gummi arabicum bereiteten Silbersole untersucht haben.

Als Standardflüssigkeiten dienten Lösungen von Silbernitrat 1:1000 und von Stärke 1:100, die mit Wasser in den folgenden Verhältnissen (Tabelle II) vermischt:

Tabelle II

	$AgNO_3$ ccm	Stärke ccm	H_2O ccm
a	100	50	50
b	25	50	125
c	10	50	140
d	5	50	145
e	1,5	50	148,5

und mit der nötigen Menge von Hydrazinhydratlösung 1:2000 reduziert wurden.

[1]) Vgl. hierzu die Beschreibung der dialysierten Systeme.

[2]) A. Gutbier und G. Hofmeier, l. c.

So erhielten wir Stärkesilbersole von den folgenden Eigenschaften (Tabelle III).

Tabelle III

Versuch Nr.	Bereitet nach	Farbe in der Durchsicht	Farbe in der Aufsicht
123	a	braunrot	dunkelolivengrün
124	b	braunstichig rot	olivengrün
125	c	rotbraun	graubraun
126	d	violettstichig rotbraun	„
127	e	grau	trübe; schwach grau

Sehr bald nach der Bildung des kolloiden Systems wurden die einzelnen Flüssigkeiten in Pergamentpapiersäcke, die vorher längere Zeit in reinem Wasser gelegen hatten, eingefüllt und nun wochenlang gegen reines Wasser, das täglich mehrmals erneuert wurde, dialysiert. Die gereinigten Sole wurden dann untersucht, und hierbei konstatierten wir folgendes.

Versuch Nr. 123. — Das Hydrosol hatte nach der ausgiebigen Dialyse seinen dunkelolivengrünen Schimmer im auffallenden Lichte verloren und erschien, so betrachtet, graubraun[1]. In der Durchsicht war die Farbe unverändert geblieben. Ein dunkelbrauner Bodensatz war entstanden, der sich gegen Wasser wie die oben schon erwähnten Sedimentationen verhielt. Die Flüssigkeit ließ sich durch Papier filtrieren, ohne weitgehende Zersetzung zu erleiden, und durch Eindampfen auf dem Wasserbade ziemlich weit konzentrieren. Eine größere Probe wurde im luftleer gepumpten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet und lieferte dabei einen dunkelbraunen, glasartigen Rückstand, der mit kaltem Wasser in Berührung gebracht aufquoll und sich in heißem Wasser bis auf Spuren wieder zum Kolloid zerteilen ließ. Durch etwas Alkali und — hierdurch unterscheiden sich diese Systeme fundamental von den Paal'schen Kolloiden — auch durch vorsichtigen Zusatz geringer Mengen von verdünnten Säuren wurde die Reversibilität der eingetrockneten Massen erheblich beschleunigt. Das wieder erhaltene Kolloid war typisch rehbraun, wies in der Aufsicht grünlichen Schimmer auf und erschien in höherer Konzentration in der Durchsicht braunrot. Aus diesen Flüssigkeiten schied Bariumchloridlösung braune, reversible Flocken, Salzsäure dagegen einen weißen pulverigen Niederschlag aus. Kurzes

[1]) Diese Beobachtung wurde übrigens bei allen Stärkesilbersolen, die durch grünliche Färbung in der Aufsicht ausgezeichnet waren, gemacht.

Schütteln mit Tierkohle genügte, um vollständige Entfärbung, d. h. Zerstörung des Systems herbeizuführen.

Versuch Nr. 124. — Dieses Stärkesilbersol zeigte ein ganz analoges Verhalten, wie das soeben beschriebene.

Versuch Nr. 125. — Auch hier war der während der Dialyse entstandene Bodensatz nur gering. Dagegen wurde während des langsamen Eindunstens der Flüssigkeit im Exsikkator starke Abscheidung beobachtet. Der Rückstand ließ sich in heißem Wasser nur teilweise zu einem in der Durchsicht violettstichig grauen Kolloid aufnehmen, das im auffallenden Lichte betrachtet einen sehr intensiven bräunlichgrauen Schimmer besaß.

Versuch Nr. 126. — Dieses System blieb zunächst vollkommen unverändert. Nach längerer Dialyse bildeten sich Häutchen, wie sie für ältere Stärkelösungen typisch sind, und die durch adhärierendes oder adsorbiertes Silber dunkelfarbig und selbst bei längerem Erhitzen genau wie die beim Altern der Stärke auftretenden Häutchen in Wasser nicht wieder zerteilbar waren. Beim Eindunsten der Filtrate im Exsikkator hinterblieb ein stahlblauer, glasartiger Rückstand, der mit heißem Wasser unter Hinterlassung geringer Spuren ein in der Durchsicht blauviolettes, in der Aufsicht graubraunes Sol lieferte. Dieses System war ohne Zersetzung filtrierbar und wurde durch Bariumchloridlösung wie durch Salzsäure schnell zerstört.

Versuch Nr. 127. — Diese schon vor der Dialyse undefinierbar graue Flüssigkeit schied während der Reinigung schleimige dunkle Häutchen ab. Sie ist nicht näher untersucht worden.

Um den Einfluß verschiedener Stärkekonzentrationen verfolgen zu können, wurden dieselben Versuche mit einer Stärkelösung 1:1000 wiederholt. Die Versuchsbedingungen blieben die gleichen wie oben.

Tabelle IV

Versuch Nr.	Bereitet nach	Farbe in der Durchsicht	Farbe in der Aufsicht
128a	a	rotbraun	dunkelolivengrün
129a	b	„	olivengrün
130a	c	„	grünlich grau
131a	d	orangerot	„
132a	e	orangegelb	grau

Schon die Färbungen, welche die so gewonnenen Stärkesilbersole zeigten, waren, wie aus Tabelle IV hervorgeht, verschieden von den-

jenigen, die bei der höher konzentrierten Stärkelösung beobachtet wurden. Diese Systeme waren in der Aufsicht durchgängig heller und zeigten in der Durchsicht eine geringere Tendenz nach Rot. Sie wurden sogleich nach ihrer Bereitung der ausgiebigen Dialyse unterworfen und dann mit vorstehenden Ergebnissen untersucht.

Versuch Nr. 128a. — Das System hatte sich während der Dialyse in der Durchsicht nicht verändert, seinen grünen Schimmer in der Aufsicht dagegen, wie das bei so vielen anderen Solen auch konstatiert wurde, verloren und dafür einen graubraunen Schimmer angenommen. Während der Reinigung schied sich in ziemlich großen Mengen ein graubrauner Bodensatz aus, der beim Erwärmen sich in der Flüssigkeit wieder vollständig zerteilte, so daß schließlich ein braunes, in der Aufsicht graubraunes Kolloid wieder vorlag. Dieses ließ sich unzersetzt filtrieren und lieferte beim Eindunsten im Exsikkator einen dunkelbraunen, glasartigen Rückstand, der ein vollkommen reversibles Sol darstellte und mit heißem Wasser das typische rotbraune Kolloid wieder ergab.

Versuch Nr. 129a. — Das System verhielt sich genau wie das soeben beschriebene.

Versuch Nr. 130a. — Auch dieses Hydrosol schied während der Dialyse einen geringen, dunklen Bodensatz aus. Eine filtrierte Probe ließ sich auf ein ganz geringes Volumen eindampfen, ohne Zersetzung zu erleiden, dagegen schied sich bei einer anderen filtrierten Probe während des Eindunstens im evakuierten Exsikkator sehr bald eine große Menge dunkler Flocken aus, und der Rückstand war nun in Wasser nur zum Teil wieder löslich.

Versuch Nr. 131a. — Dieses System erlitt während der Dialyse sehr weitgehende Zersetzung. Schließlich lag ein sehr hellbräunliches, in der Aufsicht schwachgraues Kolloid vor, auf dessen Oberfläche die oben schon erwähnten Häutchen schwammen. Von einer weiteren Untersuchung mußte abgesehen werden.

Versuch Nr. 132a. — Bei der Beendigung der Dialyse war die typische Farbe dieses Kolloids vollkommen verschwunden. Unter einer trüben, schwachgrauen Flüssigkeit lag eine schwarze pulverige Sedimentation, die in Wasser nicht wieder zu verteilen war, und auf der Oberfläche fand man einzelne schleimige, dunkle Häutchen.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Agglutination der ausgeflockten Stärketeilchen, die in der Bildung von Häutchen und schleimigen Flocken schon einen sehr weit fortgeschrittenen

Grad zeigt, durch höhere Silberkonzentration wenn nicht ganz verhindert, so doch bedeutend verlangsamt wird. In Uebereinstimmung damit zeigten nur die höher konzentrierten Stärkesilbersole die Eigenschaften reversibler Kolloide.

Der Bodensatz, dessen Bildung während der Dialyse immer beobachtet wird, nimmt mit der Zeit mehr und mehr zu. Er stellt zwar in den meisten Fällen nur das feste, also reversible Kolloid vor, das teils schon durch heftiges Schütteln, teils erst durch Erwärmen wieder zu zerteilen ist, stellt aber, wie man sich leicht denken kann, der Verwendungsmöglichkeit solcher Stärkesilbersole erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Und trotzdem ist er noch das kleinste Uebel, denn weit stärker noch wird die Verwendbarkeit dieser Kolloide durch das Altern der Stärke beeinträchtigt: Nach 1½—2 Monaten haben sich unter allen Umständen — auch in Kolloiden mit höchst erreichbarer Silberkonzentration — Körnchen, Flocken und schleimige Häutchen gebildet, die selbst von heißem Wasser praktisch überhaupt nicht mehr aufgenommen werden; gleichzeitig verarmt in entsprechender Weise die Flüssigkeit an kolloidem Silber, bis sie schließlich nur noch eine ganz schwache Farbe aufweist.

Zum Vergleiche seien in Tabelle V einige Ergebnisse verzeichnet, die A. Gutbier und G. Hofmeier[1]) bei ihren Untersuchungen mit einer Lösung von Gummi arabicum (1:100) beobachteten. Schon die von ihnen erzielten Farbentöne weisen einen beträchtlichen Unterschied von den von uns konstatierten auf. Die beim Eindunsten erhaltenen, feste Sole darstellenden Rückstände waren in lauwarmem Wasser spielend löslich. Den Hauptvorteil gegenüber der Verwendung von Stärkelösung bildet aber die große Stabilität dieser Silbersole: im Verlaufe von drei Monaten hatte sich nicht die geringste Spur einer Sedimentation gebildet.

Tabelle V

Bereitet nach	Farbe in der Durchsicht	Farbe in der Aufsicht
a	braunrot	dunkelolivengrün
b	rot	olivengrün
c	dunkelviolett	bräunlich
d	violett	grau
e	in dicken Schichten schwach violett	schwach grau; erscheint getrübt

[1]) A. Gutbier und G. Hofmeier, l. c.

Bei den Untersuchungen über den Einfluß von Elektrolyten auf das Stärkesilbersol traten die überwiegenden Eigenschaften des Schutzkolloids besonders sinnfällig auf. Diejenigen Stoffe, welche das Altern der Stärke beschleunigen — also Säuren und die Salze, die Wasserstoffion abspalten — bewirken auch bei dem Stärkesilbersol eine Beschleunigung der Koagulation. Solche Stoffe, die das freiwillige Ausflocken der Stärke verlangsamen — also Basen und Salze mit basischen Eigenschaften — erhöhen die Beständigkeit des Stärkesilberhydrosols. Da die Systeme, wie oben schon erwähnt, auch ohne einen Zusatz von Elektrolyten nach verhältnismäßig kurzer Zeit schon Neigung zur Koagulation aufweisen, und da der braune und in den meisten Fällen schlammförmige Bodensatz sich zum größten Teile schon beim Umschütteln oder in kaltem Wasser wieder zum Kolloid zerteilen ließ, waren quantitative Bestimmungen der ausgeflockten Mengen nicht ausführbar, ebensowenig wie der Einfluß des zugesetzten Elektrolyten nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden konnte. Somit geben wir denn auch die folgenden Befunde mit allem Vorbehalt an.

Wenn der Niederschlag sich durch Wasser — bei gewöhnlicher Temperatur oder erst beim Erhitzen — wieder zu einem Kolloid zerteilen ließ, zeigte das neugewonnene Hydrosol im allgemeinen die gleiche Durchsichtsfarbe wie vorher ohne Elektrolytzusatz, vorausgesetzt, daß Basen oder Salze mit basischen Eigenschaften — selbst auch in größeren Quantitäten — oder Säuren von höchst geringer Konzentration zugegeben worden waren. Wenn jedoch die zugesetzten Stoffe an beschleunigend auf die Ausflockung wirkenden Elektrolyten größere Konzentration aufwiesen und die Niederschläge reversibel waren, so zeigt das ursprünglich rotbraune Sol nach der Wiederherstellung eine deutliche Tendenz, über Braun → Grünlichbraun → Bläulich im durchfallenden Lichte sich zu verändern, was auf eine Vereinigung der Silberteilchen zu größeren Mikronen infolge der stärker wirkenden Elektrolyte hinweist.

Zu den Versuchen wurden immer dialysierte Stärkesilbersole von wechselndem Silbergehalt mit normalen, $^1/_2$ und $^1/_{10}$ normalen Lösungen von Bariumchlorid, Schwefelsäure, Magnesiumsulfat, Ammoniumkarbonat und Natronlauge vermischt. Die Koagulationsgeschwindigkeit erwies sich als annähernd proportional der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten. Während z. B. eine vollständige Klärung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit bei dem Zusatz normaler Lösungen in den ersten Gliedern schon nach 2—3 Tagen eintrat, brauchte sie

bei 1/2 normalen Lösungen etwa 5—8 Tage, bei 1/10 normalen Lösungen 14 und mehr Tage. Aus allen Versuchen ging hervor, daß die Ausflockungsstärke, beobachtet in bezug auf die Zeit, in der Richtung: Schwefelsäure → Bariumchlorid → Magnesiumsulfat → Ammoniumkarbonat → Natronlauge abnahm.

Dieses so verschiedene Verhalten des Stärkesilbersols gegen Säuren und Basen führt zu einem, vielleicht nicht ganz uninteressanten Schluß über die Teilchenvereinigung von kolloidem Silber mit der Stärke. Wie aus den in der Einleitung erwähnten neueren Untersuchungen hervorgeht, zeigt nur die kleisterbildende Stärke oder der „kleisterbildende" Anteil der Stärke, der entweder aus einem Komplex von Stärkesubstanz und Mineralstoff oder aus „Amylopektin" besteht, die große Empfindlichkeit gegen Säuren und Basen, während die „Amylosen" oder die „echte" Stärkelösung gegen Elektrolyte unempfindlich ist. Der als „Amylopektin" bezeichnete Komplex ist in Alkali stabil, in Säuren höherer Konzentration instabil, da er durch letztere gefällt wird. Da nun das Stärkesilbersol das gleiche Verhalten zeigt, so folgt, daß das Silbersol sich mit dem „Amylopektin" zu dem neuen Kolloid vereinigt hat, und daß somit dem „Amylopektin" die schützende Wirkung zukommt. Möglicherweise nehmen an dieser Vereinigung auch die „Amylosen" Anteil; dann verlieren sie aber ganz ihre typischen Eigenschaften.

Tabelle VI

Versuch Nr.	n/10-HCl ccm	In 12 Stunden		Nach 1 Tag		Nach 8 Tagen		Nach 30 Tagen[1]	
		Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz
156	0,05	unverändert	—	unverändert	gelb	unverändert	gelb	unverändert	gelb
157	0,25	„	Spur gelb	„	„	„	„	schwach gelb	„
158	0,5	„	gelb	heller	„	fast farblos	„	farblos	weiß
159	0,1	„	„	„	„	farblos	weiß	„	„
160	0,2	„	gelbbraun	farblos	weiß	„	„	„	„
161	0,5	„	„	„	„	„	„	„	„

[1]) Deutliche Pilzbildung auf dem Hydrosol.

Ein unerwartetes Verhalten in ihrer Wirkung auf die Stärkesilbersole zeigte Salzsäure. Verwendete man sie in denselben Konzentrationen, wie die übrigen Lösungen der anderen Elektrolyte, so fällte sie nach kurzer Zeit einen weißen Niederschlag aus. Je 10 ccm eines rotbraunen Stärkesilbersols mit einem Gehalte von 0,062 Proz. Silber wurden z. B. durch n/10 Salzsäure in folgender Weise (Tabelle VI) verändert. Aus zahlreichen Versuchen können wir ableiten, daß das rotbraune Kolloid auf Zusatz von Salzsäure verschiedener Konzentration im allgemeinen zunächst gelb wurde. Nach höchstens 24 Stunden war die Flüssigkeit farblos und klar, während sich am Boden des Gefäßes ein weißer Niederschlag abgeschieden hatte, der oft einen bläulichen Schimmer besaß. Sprachen die Eigenschaften dieser Abscheidungen schon an und für sich dafür, daß hier Silberchlorid gebildet worden sein mußte, so wurden alle Zweifel behoben, als es sich zeigte, daß die Niederschläge in Ammoniak leicht löslich waren und auf Zusatz von Salpetersäure die für Silberchlorid typische milchige Trübung lieferten, die sich am Lichte leicht bläute und sich beim heftigen Schütteln zu einem käsigen Niederschlage zusammenballte. Diese merkwürdigen Erscheinungen traten auch dann auf, wenn man die Stärkesilbersole gegen Wasser so lange dialysierte, daß in dem Diffusat selbst nach gehöriger Konzentration nicht die geringste Spur von Silberion nachweisbar war. Es erscheint uns wertvoll, darauf hinweisen zu können, daß nach den Untersuchungen von Carey Lea[1]) Salzsäure mit den nach seinem Verfahren mittels Dextrin bereiteten Silbersolen „Photochlorid“ bildet. Und diese „Photohaloide“ sind nach Lüppo-Cramer[2]) Adsorptionsverbindungen zwischen kolloidem Silber und Silberhalogenidgel.

b) Reduktion mittels Natriumhydrosulfits.

Man verdankt bekanntlich J. Meyer[3]) folgende Angaben: „Eine sehr verdünnte Silbernitratlösung nimmt auf Zusatz von Natriumhydrosulfit eine dunkelbraune Färbung an. Die Lösung des Silberhydrosols ist bedeutend haltbarer als die des Kupfers. Gegen höhere Temperatur, gegen Elektrolyte, vor allem gegen Ammoniumchlorid ist sie ebenfalls sehr empfindlich. Die Lösung wird dann rasch schwarz unter Silberabscheidung, ohne jedoch einen Spiegel zu bilden.“

---

[1]) Carey Lea, British Journ. of Photogr. 1891, 677.

[2]) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie (Dresden 1908).

[3]) J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 43 (1903). Vgl. auch O. Brunck, Liebig's Ann. d. Chemie **327**, 245 (1903).

Unsere diesbezüglichen eigenen Versuche, die wir mit immer frisch bereiteten Lösungen von Natriumhydrosulfit[1]) verschiedener Konzentration unter Verwendung von je 1 ccm n/10 Silbernitratlösung in der Richtung: Wasser → Silbernitrat → Natriumhydrosulfit bei Zimmertemperatur anstellten, lieferten die in Tabelle VII zusammengestellten Ergebnisse, die mit den von J. Meyer beobachteten übereinstimmen. Die Kolloide waren zunächst braun und nach Verlauf von etwa 24 Stunden unter Abscheidung von schwarzem, irreversiblen Silber zerstört. Sofort angesetzte Dialyse konnte nicht viel ändern, da die die Ausfällung bewirkenden Elektrolyte aus dem sehr empfindlichen System äußerst langsam diffundieren, also nicht schnell genug entfernt werden können.

Tabelle VII

Versuch Nr.	H_2O ccm	n/10 $AgNO_3$ ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Farbe in der Aufsicht
165[2])	20	1	5	schwach bräunlich	—
	20	1	10	"	—
	20	1	20	gelblich braun	grauer Schimmer
	20	1	100	"	dunkelgrün
	20	1	150	"	"
166a[2])	—	1	5	hellbraun	Petroleumschimmer
	—	1	10	braun	dunkelgrau
	—	1	15	"	"
	—	1	20	"	"
167[3])	20	1	5	bräunlich	schwacher Petroleumschimmer
	20	1	10	braun	grau
	20	1	15	"	dunkelgrau
	20	1	20	"	"
168a[3])	40	1	5	bräunlich	grau
	40	1	10	braun	"
	40	1	15	"	"
	40	1	20	"	"
169[3])	70	1	5	bräunlich	"
	70	1	10	braun	"
	70	1	15	"	"
	70	1	20	"	"

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.
[2]) Konzentration der Hydrosulfitlösung: 1:2000.
[3]) Konzentration der Hydrosulfitlösung: 1:500.

Tabelle VIII

Versuch Nr.	H_2O	Stärkelösung (1:1000)	n/10 $AgNO_3$	$Na_2S_2O_4$	Farbe in der	
	ccm	ccm	ccm	ccm	Durchsicht	Aufsicht
170[1])	10	10	1	5	gelblich	—
	10	10	1	10	"	—
	10	10	1	20	gelb, in dicken Schichten orange	Petroleumschimmer
	10	10	1	100	rotstichig braungelb	Petroleumschimmer
	10	10	1	150	rotstichig braungelb	Petroleumschimmer
171[2])	—	10	1	5	rotbraun	graubraun
	—	10	1	10	"	olivengrün
	—	10	1	15	"	dunkelolivengrün
	—	10	1	20	tief rotbraun, fast undurchsichtig	schwarzbraun
172[2])	10	10	1	5	orange	stark. Petroleumschimmer
	10	10	1	10	rötlich braun	stark. Petroleumschimmer
	10	10	1	15	rehbraun	olivengrün
	10	10	1	20	braunrot	dunkelolivengrün
173[2])	30	10	1	5	orange	Petroleumschimmer
	30	10	1	10	hellrötlich braun	stark. Petroleumschimmer
	30	10	1	15	hellrehbraun	stark. Petroleumschimmer
	30	10	1	20	braunrot	dunkelolivengrün
174[2])	50	10	1	5	gelb	—
	50	10	1	10	"	—
	50	10	1	15	gelb, in dicken Schichten orange	schwacher Petroleumschimmer
	50	10	1	20	gelb, in dicken Schichten orange	schwacher Petroleumschimmer

[1]) Konzentration der Hydrosulfitlösung: 1:2000.
[2]) Konzentration der Hydrosulfitlösung: 1:500.

Die ersten orientierenden Versuche zeigten schon, daß die so bereiteten Kolloide durch Stärkezusatz stabilisiert werden können. Zunächst wurden daher die in Tabelle VII zusammengestellten Versuche bei Gegenwart von 10 ccm Stärkelösung 1:1000 mit den in Tabelle VIII verzeichneten Ergebnissen wiederholt.

Tabelle IX

Versuch Nr.	$Na_2S_2O_4$	Stärke	Farbe in der Durchsicht	Farbe in der Aufsicht
180	1:1000	1:2000	braun	starker Petroleumschimmer
	1:500	1:2000	braunrot	dunkelolivengrün
	1:100	1:2000	braunrot, nach kurzer Zeit Koagulation	"
181	1:1000	1:2500	braun	starker Petroleumschimmer
	1:500	1:2500	braunrot	dunkelolivengrün
	1:100	1:2500	braunrot, nach kurzer Zeit Koagulation	"
182	1:1000	1:3300	braun	Petroleumschimmer
	1:500	1:3300	braunrot	dunkelolivengrün
	1:100	1:3300	braunrot, nach kurzer Zeit Koagulation	"
183	1:1000	1:5000	orange	schwacher Petroleumschimmer
	1:500	1:5000	hellbraunrot	olivengrün
	1:100	1:5000	braunrot, nach zehn Minuten gelblichbraun und zerstört	dunkelgrün
184	1:1000	1:10000	gelblichbraun	—
	1:500	1:10000	gelbbraun	—
	1:100	1:10000	braunrot, nach fünf Minuten grünlichgelb und zerstört	dunkelgrau

Weiterhin handelte es sich für uns darum, diejenige Konzentration des Reduktionsmittels ausfindig zu machen, bei welcher es schöne und haltbare Präparate von Stärkesilbersol zu liefern imstande ist, wenn wir die Bedingungen so wählten, wie bei den unter a) beschriebenen Untersuchungen. Aus diesem Grunde wurden Silbernitratlösungen 1:1000, die mit Stärkelösung von zunehmender Kon-

zentration (von 1:2000 bis 1:10000) so vermischt waren, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeit, die zu den einzelnen Versuchen diente, immer 10 ccm betrug, mit je 1 ccm Natriumhydrosulfitlösung in steigender Konzentration (von 1:100 bis 1:1000) tropfenweise reduziert. So erkannten wir — vgl. Tabelle IX —, daß mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit 1:500[1]) in jeder Beziehung die besten Ergebnisse zu erzielen sind. Diese Konzentration wurde denn daher auch weiterhin meist beibehalten.

Zunächst untersuchten wir wieder systematisch das System: Stärke → Wasser → Silbernitrat → Natriumhydrosulfit. Auch hier wurden in dieser Reihenfolge die schönsten Ergebnisse erzielt, von denen wir nur zwei herausgreifen wollen.

Versuch Nr. 188. — Das Gemisch von 10 ccm Stärkelösung, 10 ccm Wasser, 1 ccm n/10 Silbernitrat liefert auf Zusatz von 15 ccm Natriumhydrosulfit 1:500 bei gewöhnlicher Temperatur ein rotbraunes, in der Aufsicht olivengrünes Hydrosol, während 20 ccm des gleich verdünnten Reduktionsmittel ein braunrotes, in der Aufsicht dunkelolivengrünes Kolloid bilden. Wird die Reduktion bei 50° vorgenommen, so beobachtet man keinen Unterschied in der Färbung der Hydrosole.

Versuch Nr. 194. — 10 ccm Stärkelösung 1:1000, 10 ccm Wasser, 2 ccm n/10 Silbernitrat reagieren mit Natriumhydrosulfit 1:500 bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als bei 50° so, daß auf Zusatz von 5 ccm des Reduktionsmittels rehbraune, starken Petroleumschimmer aufweisende Kolloide entstehen, während schon 15 ccm Natriumhydrosulfitlösung genügen, um ein rotbraunes, in der Durchsicht dunkelolivengrünes Hydrosol zu erzeugen. 20 ccm der reduzierenden Flüssigkeit bewirken die Bildung prachtvoll rotbrauner disperser Systeme.

Als allgemeines Resultat zahlreicher Versuche ergab sich die Tatsache, daß die bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Stärkesilbersole in der Durchsicht prächtig und fast rein rot waren. Ließ man dagegen die Reduktion bei 50° vor sich gehen, so neigte die Durchsichtsfarbe der Systeme weit mehr nach braun, was wohl durch die Möglichkeit der gleichzeitigen und durch die höhere Temperatur begünstigten Bildung von kolloidem Silbersulfid zu erklären sein dürfte. Tatsächlich gelang es uns, in den nach höchst ausgiebiger Dialyse durch Einengen im Vakuumexsikkator erhaltenen festen Solen

[1]) Stärker konzentrierte Lösungen von Natriumhydrosulfit als 1:100 erwiesen sich für unsere Versuche als ganz unbrauchbar.

einen Gehalt an Schwefel unbedingt sicher nachzuweisen. Bei allen, auf diese Weise bereiteten Kolloiden schied sich nach einiger Zeit ein Bodensatz aus, der sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur teilweise, in heißem Wasser vollkommen wieder zum kolloiden System zerteilen ließ. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Bildung solcher Sedimentationen viel langsamer und auch viel schwächer eintrat, wenn die Hydrosole nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 50° gebildet worden waren. Worauf diese Erscheinung beruht, kann heute noch nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Die andere Versuchsreihe, die in der Richtung: Stärke → Wasser → Natriumhydrosulfit →. Silbernitrat angestellt wurde, war nicht von dem gleichen Erfolge begleitet. Die Systeme waren in der Durchsicht meist braun, in der Aufsicht meist schmutziggrau. Während bei der Verwendung von Hydrazinhydrat beide Richtungen der Versuche zu fast vollkommen identischen Ergebnissen führten, liegen bei Natriumhydrosulfit die Verhältnisse insofern anders, als dieses Reduktionsmittel, das in verdünnten Lösungen eine große Zersetzungsgeschwindigkeit aufweist, durch das bei der vorliegenden Reihenfolge bedingte Vermischen mit verdünnter Stärkelösung und mit Wasser schon eine Zersetzung erfährt, die sich nun sogleich durch eine Verminderung seiner reduzierenden Kraft der später zugesetzten Silbernitratlösung gegenüber bemerkbar macht.

Entsprechend den unter a) mitgeteilten Versuchen wurden nun auch nach Tabelle II Stärkesilbersole mittels Natriumhydrosulfits in größeren Mengen dargestellt und untersucht. Als Standardflüssigkeiten dienten Lösungen von Silbernitrat 1:1000 und von Stärke 1:1000, die mit Wasser vermischt und mit Natriumhydrosulfitlösung 1:500 reduziert wurden.

So erhielten wir Stärkesilbersole von den folgenden Eigenschaften (Tabelle X).

Tabelle X

Versuch Nr.	Bereitet nach	Farbe in der Durchsicht	Farbe in der Aufsicht
217	a	braunrot	grünstichig dunkelbraun
218	b	„	sehr starker Petroleumschimmer
219	c	hell braunrot	starker Petroleumschimmer
220	d	„	schwacher Petroleumschimmer
221	e	schwach gelbrot	—

Kurz nach der Bildung der Hydrosole, deren Farbe im durchfallenden Lichte eine stärkere Tendenz nach Rot hin aufwies, als bei den Versuchen mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel, und deren Färbungen in der Aufsicht weniger intensiv erschienen, wurden die Flüssigkeiten in der oben beschriebenen Art und Weise einer ausgiebigen Dialyse unterworfen, nach deren Beendigung das Folgende festgestellt wurde.

Versuch Nr. 217. — Während der Dialyse hatte sich ein brauner, schlammiger Bodensatz gebildet, der aber von heißem Wasser vollkommen wieder aufgenommen wurde. Im übrigen war das Kolloid sowohl in Durchsicht als in Aufsicht ganz unverändert geblieben. Es wurde filtriert, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingetrocknet und lieferte dabei ein braunes, vollkommen reversibles, festes Sol.

Versuch Nr. 218—221. — Bei diesen Präparaten wurden dieselben Beobachtungen gemacht, die wir bei Versuch Nr. 124—127 bereits beschrieben haben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß im allgemeinen die hier erhaltenen Resultate denen entsprechen, die wir bei der Verwendung von Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel konstatiert haben. Während aber Hydrazinhydrat geradezu als ein ideales Reduktionsmittel bei der Bereitung von kolloiden Systemen bezeichnet werden muß, darf nicht geleugnet werden, daß die Verwendung von Natriumhydrosulfit Komplikationen hervorruft, die nicht allein auf seiner großen Zersetzungsgeschwindigkeit, sondern vor allem auch auf der Natur seiner Zersetzungs- bzw. Oxydationsprodukte beruht.

* * *

In ihrem Verhalten Elektrolyten gegenüber wiesen die mittels Natriumhydrosulfit bereiteten Stärkesilbersole ein fast analoges Verhalten mit den nach a) dargestellten Kolloiden auf. Die Intensität der Elektrolytwirkung zeigte hier Abnahme in der Richtung: Bariumchlorid → Schwefelsäure → Magnesiumsulfat → Natriumkarbonat → Natronlauge.

Unter Verwendung von je 10 ccm eines, durch ausgiebige Dialyse gereinigten braunroten Stärkesilbersols mit einem Gehalte von 0,062 Proz. Ag und von je 10 ccm der n/10 Elektrolytlösungen erhielten wir u. a. folgende Ergebnisse (Tabelle XI).

Tabelle XI

Versuch Nr.	n/10	Nach 1 Tag		Nach 2 Tagen		Nach 30 Tagen[1])	
		Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz
226	$BaCl_2$	gelblich	braun	farblos	braun	farblos	braun
227	H_2SO_4	"	"	"	"	"	"
228	$MgSO_4$	braun	"	braun	"	"	"
229	NaCl	unverändert	—	unverändert	—	braun	wenig braun
230	NaOH	unverändert	—	unverändert	–	unverändert	wenig braun

Auch der entstehende Bodensatz zeigte durchgängig das gleiche Verhalten, wie es unter a) beschrieben wurde, und ebenso wiesen diese Stärkesilbersole Salzsäure gegenüber eine große Tendenz zur Bildung von Silberchlorid auf.

IV. Versuche mit bei 120° unter Druck bereiteten Stärkelösungen.

Erhitzt man Stärke mit Wasser bei 120° unter Druck, so erhält man, wie L. Maquenne[2]) betont hat, eine fast vollkommen klare Lösung. Wir durften also erwarten — und diese Hoffnung hat sich denn auch in vollstem Maße bestätigt — durchsichtigere und klarere Stärkesilbersole zu erhalten, als es nach III. gelang. Außerdem durften wir hoffen, mit Hilfe einer so bereiteten Flüssigkeit, die bedeutend langsamer altert, auch bedeutend stabilere Systeme zu gewinnen. Das ist jedoch, wie sich bald zeigte, nur in beschränktem Maße der Fall, denn nur die Systeme mit geringer Silberkonzentration sind durch größere Haltbarkeit ausgezeichnet, während die Kolloide mit normalem Silbergehalt schon nach zwei Tagen einen, allerdings nicht bedeutenden, braunen Bodensatz absondern.

Wir haben mit solchen Stärkelösungen, die in einer Konzentration von 1—0,1 Proz. angewandt wurden, einige der Versuche wiederholt, die unter IIIa) beschrieben sind. Wenn n/10 Silberlösungen benutzt wurden, beobachtete man die gleichen Farbenerscheinungen wie oben, und die erste Bildung eines Niederschlags trat regelmäßig nach zwei Tagen deutlich sichtbar auf. Kamen dagegen Silbernitratlösungen 1:1000 zur Verwendung, so entsprach wohl die Farbe in Durchsicht

[1]) Deutliche Pilzbildung auf dem Hydrosol.

[2]) L. Maquenne, Compt. rend. **137**, 88 (1903).

und Aufsicht ebenfalls wieder den unter IIIa) mitgeteilten Ergebnissen, aber während der ausgiebigen Dialyse erfolgte nicht die geringste Sedimentation. Alle Hydrosole filtrierten weit schneller als die mit nur aufgekochter Stärkelösung bereiteten, und die beim Eindunsten in der Luftleere erhaltenen Rückstände lieferten meist schon mit kaltem, sicher aber mit warmem Wasser das ursprüngliche kolloide System glatt zurück.

Elektrolyte verhielten sich diesen Stärkesilbersolen gegenüber ähnlich wie bei den obigen Versuchen. Wir konstatierten Intensitätsabnahme in der Richtung: Bariumchlorid → Schwefelsäure → Magnesiumsulfat → Natriumkarbonat → Natronlauge, wenn, wie bei den in Tabelle XII zusammengestellten Versuchen, je 10 ccm eines dialysierten rotbraunen Hydrosols mit 0,062 Proz. Silbergehalt mit je 10 ccm einer n/10 Lösung des Elektrolyten vermischt wurden. Zahlreiche Kontrollversuche lehrten, daß Säuren beschleunigend auf die Ausflockung wirken, während Basen etwas stabilisieren. Salzsäure wies auch hier ihr sonderbares Verhalten auf.

Tabelle XII

Versuch Nr.	Elektrolyt	Nach 1 Tag		Nach 4 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz	Farbe	Bodensatz
265	n/10 HCl	heller, in der Aufsicht grau	wenig braun	farblos	AgCl, bläulich	farblos	AgCl, bläulich
266	n/100 HCl	milchig weiß	AgCl, bläulich	„	AgCl, bläulich	„	AgCl, bläulich
267	n/10 $BaCl_2$	in der Aufsicht grau	wenig braun	heller	stärker braun	gelb, in der Aufsicht grau	stark braun
268	n/10 H_2SO_4	rotbraun	wenig braun	etwas heller	stärker braun	grün, in der Aufsicht grauschwarz	stark braun
269	n/10 $MgSO_4$	„	wenig braun	etwas heller	stärker braun	hell rotbraun	stark braun
270	n/10 Na_2CO_3	„	wenig braun	etwas heller	stärker braun	rotbraun	stärker braun
271	n/10 NaOH	„	wenig braun	etwas heller	stärker braun	„	stärker braun

V. Versuche mit nach J. Wolff und A. Fernbach[1]) gereinigter Stärke.

Wie schon unter II. kurz angedeutet wurde, erwies sich die Lösung einer nach den Angaben von J. Wolff und A. Fernbach gereinigten Stärke zur Bereitung von Stärkesilbersolen entschieden von Vorteil. Und dieser Vorteil besteht darin, daß man es hier mit einer an störenden Elektrolyten bedeutend ärmeren Stärke zu tun hat.

Behandelt man rohe Stärke bei gewöhnlicher Temperatur 15 bis 20 Minuten lang mit verdünnter Salzsäure (1 : 1000), darauf mit Wasser und trocknet man sie dann bei 30°, so verwandelt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 40° in 6—8 Stunden und bei 100—110° schon in 1½ Stunden in „lösliche Stärke", ohne daß der mikroskopische Bau der Körner sich ändert. Bei 40° bildet sich unter diesen Umständen weder Dextrin, noch reduzierend wirkender Zucker, und bei 100° entstehen nur unwägbare Spuren hiervon.

Von vornherein ist klar, daß die, die Ausflockung der kolloiden Systeme begünstigenden bzw. beschleunigenden Mineralstoffe durch die Einwirkung von verdünnter Salzsäure z. T. in eine in Wasser leichter lösliche Form gebracht werden, so daß sie bei der nun folgenden Behandlung mit reinem Wasser aus dem komplizierten Systeme leichter entfernt werden können, als durch Waschen der Rohstärke mit Wasser allein. Nicht entfernt werden hauptsächlich die Phosphate, von deren Bedeutung für die Stärke wir ja jetzt orientiert sind[2]). Außer durch seine verhältnismäßig große Reinheit war ein solches Präparat für unsere Versuche auch noch durch die besonders große Klarheit ihrer Lösungen geeignet. Dagegen zeigt auch sie die unangenehmen Alterungserscheinungen, die von E. Fouard[3]) bereits studiert worden sind. Erhitzt man ihre Lösung auf 120°, so trübt sie sich in einigen Tagen und scheidet allmählich eine feine weiße Masse ab; erhitzt man nur auf 100°, so scheiden sich, wie wir bei vielen Versuchen immer wieder beobachteten, geringe Mengen eines feinen weißen Bodensatzes schon nach wenigen Stunden ab.

Unter Verwendung einer bei 100° bereiteten Lösung, die wieder in Konzentrationen von 0,1—1 Proz. benutzt wurde, haben wir Silbernitratlösung (n/10 und 1 : 1000) wieder mittels Hydrazinhydrats reduziert und prachtvoll rehbraune Stärkesilbersole erhalten. Da sich

[1]) J. Wolff und A. Fernbach, l. c.
[2]) Näheres siehe bei M. Samec, l. c.
[3]) E. Fouard, l. c.



diese Systeme, abgesehen von bedeutend größerer Klarheit, genau so verhielten, wie die unter IIIa beschriebenen, verzichten wir auf eine Wiedergabe der Versuchsergebnisse.

VI. Ausfällbarkeit des Stärkesilbersols durch Alkohol.

Bekanntlich ist es eine typische Eigenschaft der Stärke, aus wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt zu werden. Es war daher zu erwarten, daß auch unsere Stärkesilbersole durch Alkohol gefällt werden und daß diese Abscheidungen, was Verhalten und Löslichkeit anbetrifft, sich gerade so wie die ausgefällte Stärke selbst verhalten mußten.

Zur Prüfung der Verhältnisse haben wir 0,062 Proz. Ag enthaltende Stärkesilbersole mit verschiedener Stärkekonzentration nach IIIa) bereitet und je 10 ccm davon einmal für sich allein und das andere Mal mit je 10 ccm 96prozentigen Alkohols vermischt nach eintägigem Stehen mit den in Tabelle XIII zusammengestellten Versuchsergebnissen untersucht. Außerdem lehrte noch ein anderer Versuch folgendes:

Tabelle XIII

Versuch Nr.	Stärkesilbersol mit		Ohne Alkoholzusatz Farbe in der		Mit Alkoholzusatz Farbe in der		Bodensatz
	Proz. Ag	Proz. Stärke	Durchsicht	Aufsicht	Durchsicht	Aufsicht	
326	0,062	0,001	hellbraun	grau	farblos	—	dunkelbraun
327	0,062	0,005	braun	braungrau	„	—	dunkelbraun
328	0,062	0,01	„	braungrau	„	—	dunkelbraun
329	0,062	0,02	tief braun	grünlich grau	hellbraun	grau	braun, schleimig
330	0,062	0,03	rehbraun	grünlich grau	hellbraun	„	braun, schleimig
331	0,062	0,05	braunrot	graubraun	braunrot	graubraun	braun, pulverig
332	0,062	0,09	„	graubraun	„	graubraun	braun, pulverig

Versuch Nr. 333b. — Nach Zusatz von viel Alkohol zu einem intensiv rotbraunem Stärkesilbersol ging die Durchsichtsfarbe bald in

Blauviolett, dann in Violettblau über, und gleichzeitig mit diesem charakteristischen Farbenumschlag begann die Ausfällung. Der Bodensatz war, wenn man ihn sofort nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit oder gleich nach Auswaschen mit Alkohol mit Wasser befeuchtet, in diesem Dispersionsmittel spielend leicht aufnehmbar. Ließ man ihn aber einige Zeit an der Luft auf Filtrierpapier liegen oder trocknete man ihn im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, so ließ er sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer wieder zerteilen.

Wir werden gelegentlich einer anderen Untersuchung auf diese merkwürdigen Erscheinungen nochmals zu sprechen kommen.

VII. Verhalten von Stärkesilbersol unter dem Einfluß elektrischer Potentialdifferenzen.

A. Coehn[1]) hat schon im Jahre 1897 eine Wanderung der Stärke zur Anode beobachtet. Nach F. Bottazzi und C. Victorow[2]) weist gereinigte Stärke unter der Wirkung einer starken Spannung deutlichen Massentransport zur Anode auf, der bei Gegenwart von Säuren oder Basen fortfällt, wenn z. B. die Konzentration der Schwefelsäure $^1/_{1500}$—$^1/_{2000}$ normal, die von Natronlauge ungefähr $^1/_{200}$ normal ist. Nach F. Bottazzi und C. Victorow zeigen die „Amylosen" keine Wanderung, wohl aber das durch Säuren gefällte, dann wieder gelöste und dialysierte „Amylopektin", das der Anode zuwandert. Gegen ganz geringe Elektrolytmengen verhält sich sowohl Stärke selbst, wie auch „Amylopektin" wie Eiweiß, Gelatine und Glykogen: Fügt man zu diesen Stoffen ganz wenig Alkali, so wandern sie zur Anode, fügt man ganz wenig Säure hinzu, so wandern sie zur Kathode; bei Gegenwart eines Ueberschusses an Elektrolyten beobachtet man keinen Einfluß des Stromes.

Bei unseren eigenen Versuchen, die wir mit bei 100° frisch bereiteter, 0,1prozentiger Stärkelösung anstellten, beobachteten wir unter der Einwirkung eines Stromes von 220 Volt Spannung und bei der Verwendung des von A. Coehn[3]) konstruierten Apparates nur eine schwache anodische Wanderung, die sich darin ausdrückte, daß der zwischen den Platinelektroden gebildete starke und wolkige weiße

[1]) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63 (1897).
[2]) F. Bottazzi und C. Victorow, l. c.
[3]) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 653 (1909).

Niederschlag am Boden des U-Rohres sich in der Richtung nach der Anode hin stärker und dichter abgeschieden hatte, wenn der Versuch 48 Stunden lang durchgeführt worden war. Aeltere Stärkelösungen hingegen zeigten deutlich einen Massentransport nach der Anode, an der sich eine große Menge von weißen Flocken ansammelte, während gleichzeitig wieder eine Ausflockung zwischen den Elektroden beobachtet werden konnte.

Nach diesem Verhalten der Stärke war es interessant zu untersuchen, wie sich wohl Stärkesilbersole unter dem Einflusse elektrischer Potentialdifferenzen verhalten würden.

Kolloides Silber allein ist bekanntlich[1]) ein negatives Kolloid. Es läßt sich, wie eigene Versuche wiederum bewiesen, an der Anode vollkommen zur Abscheidung bringen.

Zunächst haben wir die Kapillaritätsprobe von F. Fichter und N. Sahlbom[2]) mit den Stärkesilbersolen angestellt, und hierbei erwiesen sie sich als negative Kolloide: An dem in die kolloiden Systeme tauchenden Streifen von Filtrierpapier bildeten sich in ungefähr 20 cm Höhe rotbraune Querstreifen.

Die Versuche im elektrischen Felde, mit denen wir uns hierauf sehr eingehend beschäftigt haben, lehrten nun, daß die Eigenschaften der Stärke, also des Schutzkolloids, hier über das Metallsol wieder den Sieg davontragen. Erinnern wir uns: Kolloides Silber strebt nach einer möglichst quantitativen Abscheidung an der Platinelektrode selbst; Stärke dagegen sammelt sich höchstens in der Umgebung der Elektrode in Form von Flocken oder von Wolken an oder wird am Boden des U-Rohres zwischen den Elektroden abgeschieden. Und Stärkesilbersol verhält sich wie Stärke selbst, wie das Folgende lehrt.

Benutzt man ein nach IIIa) bereitetes, durch ausgiebige Dialyse gereinigtes Stärkesilbersol, das braunrot in der Durchsicht ist und einen Silbergehalt von 0,062 Proz. aufweist, so bilden sich zwischen den Elektroden am Boden starke, wolkige und braunrote Niederschläge, die nach der Anode zu höher stehen und bedeutend dichter sind[3]). Gleichzeitig wird beobachtet, daß sich sowohl an der Anode als an der Kathode geringe Spuren von bräunlichem Schlamm absetzen.

[1]) Vgl. A. Coehn, Wiedemann's Ann. [N. F.] **64**, 217 (1898), und A. Coehn und U. Raydt, Ann. d. Phys. [4] **30**, 777 (1909).

[2]) F. Fichter und N. Sahlbom, Koll.-Zeitschr. **8**, 1 (1911).

[3]) Vgl. R. Zsigmondy, Liebig's Ann. d. Chemie **301**, 36 (1898).



Der Inhalt des Apparats wurde nach Beendigung eines jeden einzelnen Versuchs eingehend untersucht. In allen Fällen war der wolkige Niederschlag in der während des Stromdurchganges hellgelb gewordenen Flüssigkeit bei höherer Temperatur wieder vollständig zu zerteilen, so daß dann wieder das ursprünglich vorhandene System vorlag.

Wir haben schon die aus den Experimentaluntersuchungen von F. Bottazzi und C. Victorow[1]) sich ergebenden theoretischen Schlüsse über die Struktur der Stärke mehrfach erwähnt. Und wenn uns schon die Wirkung von Elektrolyten auf das Stärkesilbersol zu der Annahme einer Teilchenvereinigung von „Amylopektin" mit kolloidem Silber führten, so zwingen die Untersuchungen von F. Bottazzi und C. Victorow auch hier zu einer gleichen Annahme, da Stärkelösung ihre Veränderung im elektrischen Felde dem „Amylopektin" verdankt, während die „Amylosen" elektrisch indifferent sind, und da Stärkesilbersol sich unter dem Einflusse elektrischer Potentialdifferenzen genau so wie Stärke selbst verhält.

VIII. Verhalten von Stärkesilbersol gegen Wasserstoffperoxyd.

Da schon Carey Lea[2]) beobachtet hatte, daß „allotropisches Silber" Wasserstoffperoxyd in gleicher Weise zersetze, wie fein verteiltes Silber, haben wir unsere Stärkesilbersole auch in dieser Beziehung untersucht.

Die qualitativen und quantitativen Versuche lehrten, daß Stärkesilbersol Wasserstoffperoxyd gegenüber zersetzende Wirkung entfalten kann, sobald man mit hochkonzentriertem Peroxyd (z. B., mit Perhydrol) arbeitet, denn dann tritt unter Gasentwicklung zunächst Gelbfärbung und nach einigen Stunden vollkommene Entfärbung der Reaktionsflüssigkeit ein, und dieser Vorgang wird durch Erhöhung der Temperatur bedeutend beschleunigt. Wird das kolloide System aber mit dreiprozentigem oder mit 0,3 prozentigem Wasserstoffperoxyd in Berührung gebracht, so beobachtet man zu Beginn wohl Zersetzung, denn es entwickelt sich ein wenig Gas und der Titer des Peroxyds nimmt um ein geringes ab. Bald aber bleibt der Titer konstant und die Flüssigkeit verändert sich auch in der Farbe nicht

[1]) F. Bottazzi und C. Victorow, l. c.

[2]) Carey Lea, vgl. Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea (Dresden 1908).



mehr. Es tritt also deutlich wahrnehmbar eine Hemmung der Katalyse auf.

Man erkennt auch durch diese Versuche, daß die Anwesenheit eines Schutzkolloids neue Bedingungen hervorruft. Mögen die Teilchen des schützenden Stoffes zwischen den Partikelchen des Metallsoles verteilt schweben und dadurch die Schutzwirkung ausüben, oder mag das Schutzkolloid eine Schicht über den suspensoiden Partikeln bilden, das schützende Kolloid wirkt jedenfalls als Adsorptionsschicht, die von dem Wasserstoffperoxyd erst durchdrungen werden muß. Alle messenden Versuche, die wir angestellt haben, lehrten, daß diese Adsorptionsschicht, nachdem die erste kurze Zersetzungsperiode stattgefunden hat, eine ausgesprochene Schutzwirkung ausübt, d. h. sie verhindert bei verdünntem Wasserstoffperoxyd die weitere Berührung des Katalysators, des kolloiden Silbers, mit dem zu zersetzenden Stoffe. Bei stärkerer Konzentration des Wasserstoffperoxyds dagegen tritt eine chemische Wirkung des Peroxyds auf die schützenden Stärketeilchen ein, indem diese verflüssigt werden. C. Gerber[1]) hat ja schon gezeigt, daß Wasserstoffperoxyd ein kräftiges Hydrolysierungsmittel für Stärkekleister ist, der sich unter dem Einflusse von 3,3 bis 10 prozentigem Perhydrol verflüssigt, wobei Maltose und Dextrine gebildet werden. Auf diese Hydrolyse, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, folgt bei Verwendung größerer Peroxydmengen eine Oxydation der Maltose, begleitet von einer unter Sauerstoffentwicklung vor sich gehenden Oxydation der Maltose, während bei Anwendung mittlerer und vor allen Dingen kleinerer Peroxydmengen das Reduktionsvermögen des Kleisters mit der Zeit weiter zunimmt[2]). Mittels dieser Tatsachen ist der oben erwähnte Vorgang der weitgehenden Zersetzung von konzentriertem Wasserstoffperoxyd durch Stärkesilbersol dahin zu erklären, daß die Stärketeilchen infolge ihrer chemischen Veränderung das kolloide Silber vor der Berührung mit dem Peroxyd nicht mehr genügend schützen können. Die zweite Erscheinung aber, daß während dieser Katalyse das kolloide System schließlich vollständig entfärbt wird, vermögen wir bisher noch nicht

---

[1]) C. Gerber, Compt. rend. **154**, 1543 (1912). Vgl. auch W. Syniewski, Liebig's Ann. d. Chemie **309**, 291 (1899).

[2]) Eine Zersetzung des Peroxyds durch die Stärke selbst war bei unseren Versuchsbedingungen, wie Kontrollversuche zeigten, ausgeschlossen.



einwandsfrei zu deuten. Wir hoffen, daß andere im Gange befindliche Untersuchungen hierüber bald genaue Auskunft geben werden[1].

IX. Reduzierende Wirkung der Stärkelösung.

Es war notwendig zu untersuchen, ob Stärkelösungen, wie wir sie benutzt hatten, auf Silbernitratlösung reduzierend wirken, und ob eine event. eintretende Reduktionswirkung irgendwelchen Einfluß auf die Ergebnisse unserer bisherigen Versuche ausgeübt haben konnte.

Zunächst wurden — um möglichst sicher zu gehen, haben wir alle diese Versuche mit sterilisierten Gefäßen und Flüssigkeiten angestellt — Lösungen von Stärke und Silbernitrat in den Verhältnissen:

Silbernitratlösung	1:1000 :	2	5	10	ccm
Stärkelösung	1:1000 :	20	10	10	„

vermischt und gut verschlossen am Tageslichte im Zimmer stehen gelassen, ohne daß sie einer direkten Bestrahlung durch Sonnenlicht ausgesetzt waren. Sie zeigten nach 2—3 Tagen eine schwach gelbliche Durchsichtsfarbe auf, die nach und nach langsam zunahm und nach zehn Tagen in Bräunlich übergegangen war. Mit wachsender Konzentration an Stärke nahmen die Färbungen an Intensität zu.

Als die gleichen Versuche in der Dunkelkammer angestellt wurden, war nach 3—4 Monaten an den Mischungen nicht die geringste Spur des Eintritts einer Gelb- oder Braunfärbung zu bemerken.

Man darf wohl annehmen, daß diese Reduktionserscheinung auf der Bildung von reduzierend wirkenden Substanzen aus der Stärke unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen im Tagesliche beruht. Wir dürfen daran erinnern, daß L. Massol[2]) bei der Bestrahlung von Stärkelösungen mit der Quarzquecksilberlampe Bildung eines Zuckers, den er für Maltose hält, beobachtete, und daß J. Bielecki und R. Wurmser[3]) an 0,4prozentigen Lösungen von nach G. Malfitano und A. N. Moschkoff[4]) gereinigter Stärke unter der

[1]) Eine andere Erklärung der oben erwähnten Hemmung der Katalyse könnte vielleicht auch in der Wirkung der der natürlichen Stärke anhaftenden Elektrolyten zu suchen sein. Sie könnten bei verdünntem Wasserstoffperoxyd vielleicht Lähmungserscheinungen hervorrufen, während sie in Gegenwart von konzentriertem Wasserstoffperoxyd nicht mehr vergiftend wirken würden.

[2]) L. Massol, Compt. rend. **152,** 1902 (1911).

[3]) J. Bielecki und R. Wurmser, Compt. rend. **154,** 1429 (1912); Biochem. Zeitschr. **43,** 154 (1912).

[4]) G. Malfitano und A. N. Moschkoff, Compt. rend. **151,** 817 (1910).

Einwirkung von ultravioletten Strahlen bei ungefähr 45° konstatierten, daß die Stärke bei dieser Behandlung z. T. gespalten, z. T. oxydiert wird, und daß bei diesem komplizierten Prozesse Dextrine, reduzierende Zucker, Pentosen, Formaldehyd und Stoffe mit Säurecharakter entstehen.

Durch unsere oben erwähnten Versuche ist nachgewiesen, daß ein reduzierender Einfluß der Stärke während der Bildung des Systems bei Gegenwart von Hydrazinhydrat bzw. Natriumhydrosulfit absolut ausgeschlossen ist, da die Reduktion mit Hilfe der genannten Mittel schon innerhalb weniger Sekunden vor sich geht und damit die Systeme charakterisiert sind. Dasselbe Ergebnis lieferten bei 50° ausgeführte Versuche, bei denen unsere Stärkesilbernitratgemische erst nach durchschnittlich zwei Stunden die ersten Spuren von Gelbfärbung aufwiesen, während die weitgehende Reduktion mit Hydrazinhydrat bzw. Natriumhydrosulfit sich auch hier wieder momentan vollzog.

Es war für uns von Interesse auf diesem Wege weiterzuschreiten, und nachzusehen, ob wir nicht durch Anwendung von noch höheren Temperaturen zu charakteristischen Stärkesilbersolen gelangen würden. Deshalb sind folgende Versuche, bei denen die Gemische von Silbernitrat und Stärke am Tageslichte unter Rückfluß gekocht wurden, angestellt worden.

Versuch Nr. 391. — Als 25 ccm Stärkelösung 1:1000 und 1 ccm Silbernitratlösung 1:1000 gekocht wurden, wies das Gemisch nach einigen Minuten gelbliche Durchsichtsfarbe auf und war nach 25 Minuten hellrehbraun geworden. Im reflektierten Lichte wies die Flüssigkeit einen dunklen Schimmer auf. Am anderen Tage fand man geringe Mengen eines dunkelbraunen Bodensatzes vor, der von Wasser sogleich wieder zum ursprünglichen Kolloid aufgenommen wurde.

Versuch Nr. 392. — Das Gemisch von 25 ccm Stärkelösung 1:1000 und 3 ccm Silbernitratlösung 1:1000 färbt sich bei Siedehitze nach 25 Minuten braunrot. Das System ließ sich durch Dialyse im Pergamentpapiersack reinigen und dann durch Eindunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure in einen gelben, glasartigen Rückstand überführen, der, mit wenig heißem Wasser behandelt, unter Hinterlassung geringer unlöslicher Spuren ein in der Durchsicht hellrehbraunes, in der Aufsicht petroleumartig schimmerndes Kolloid zurücklieferte. Bariumchlorid flockte das System vollkommen aus, während Salzsäure es entfärbte.

Versuch Nr. 393. — 25 ccm Stärkelösung 1:1000 und 5 ccm Silbernitratlösung 1:1000 liefern beim Kochen nach 25 Minuten ein tief rotbraunes Sol, das die Dialyse aushielt — es hatten sich nur Spuren von braunem Bodensatz während der Reinigung gebildet — und das auf sein Verhalten gegen Elektrolyte untersucht wurde. Es zeigte sich, daß das System Elektrolyten gegenüber das gleiche Verhalten zeigte, wie die unter III beschriebenen Kolloide, mit dem einzigen Unterschiede, daß die ausgeflockten Produkte gelb waren. Salzsäure schied hier einen weißen Niederschlag aus.

Versuch Nr. 394. — Das Gemenge von 25 ccm Stärkelösung 1:1000 und 10 ccm Silbernitratlösung 1:1000 verwandelte sich beim Kochen in ein intensiv braunrotes Kolloid, das in der Aufsicht dunkelolivengrün war. Es hinterließ, nach ausgiebiger Dialyse im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet, einen dunkelbraunen Rückstand, der mit wenig warmem Wasser das ursprüngliche System mit seinen charakteristischen Farbenerscheinungen glatt zurücklieferte.

Weitere Versuche zeigten, daß man dieselben schön braunroten Systeme auch erhält, wenn man die Stärkesilbernitratgemische noch mit Wasser verdünnt und dann erst kocht. Sie sind unter solchen Umständen infolge der dann vorhandenen geringeren Stärkekonzentration klarer.

Wir werden auf diese interessante Reduktionserscheinung in der folgenden Abhandlung über Stärkegoldsole, bei denen wir noch weit schönere Ergebnisse zu verzeichnen hatten, nochmals zurückkommen, und sie dort besprechen können.

X. Nachteile bei der Verwendung von Stärke als Schutzkolloid.

Wir dürfen nicht verschweigen, daß Stärke keineswegs ein ideales Schutzkolloid darstellt. Der Hauptnachteil gegenüber anderen schützenden Stoffen, besonders gegenüber den Paal'schen Eiweißspaltungsprodukten liegt in der Unmöglichkeit, reversible Systeme mit einem hohen Gehalt an kolloidem Metall und gleichzeitig einem sehr geringen Gehalt an Stärke bereiten zu können. Auf diese geringe Schutzwirkung der Stärke hat bekanntlich schon R. Zsigmondy[1]) hingewiesen. Sie fiel bei der Untersuchung unserer Stärkesilbersole besonders auf, wenn es galt, die Systeme gegen Chlorion zu schützen.

[1]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 697 (1901).



Hier hätte die Stärke ihre Hauptkraft entfalten können, und hier versagte sie vollkommen. Natürlich ist es auch ein Nachteil, daß Säuren so schnell koagulierend auf die Systeme wirken, und daß nicht einmal Laugen imstande sind, eine wesentliche Stabilisierung der Stärkesilbersole hervorzurufen. Das freiwillige Ausflocken des Kolloids — einer der größten Mängel solcher Systeme — konnte durch kein Mittel vollständig unterdrückt werden, wenn der Silbergehalt der Flüssigkeit nicht sehr gering war.

Auch die Anwesenheit von Elektrolyten, die zur Stabilität des Schutzkolloids notwendig zu sein scheinen, ist an und für sich kein Vorteil. Nach den Untersuchungen von W. Pauli[1]) besitzen aber auch fast alle anderen als Schutzkolloide verwendbare Stoffe, wie Eiweiß, Gelatine usw., einen gewissen Prozentsatz an Elektrolyten, der für die Stabilität der Lösungen von Wichtigkeit ist. Uebrigens sind diese Verunreinigungen, wenn man sie als solche betrachten will, in unserem Falle kaum in Betracht zu ziehen, wenn man bedenkt, daß wir meist mit 0,1 prozentigen Lösungen von Stärke arbeiteten, deren Trockensubstanz 0,2 Proz. Asche enthielt.

* * *

Vergleichen wir zum Schlusse unsere Stärkesilbersole mit den von Carey Lea[2]) mittels Dextrin erhaltenen Silbersolen, so tritt eine weitgehende Aehnlichkeit zwischen beiden auf. Das ist wegen des engen chemischen Zusammenhanges zwischen Stärke und Dextrin nicht verwunderlich.

Im durchfallenden Lichte sind jene Kolloide rot und im reflektierten Lichte tief grün. Auch sie besitzen verhältnismäßig geringen Grad von Stabilität, denn nach 1—2 monatlichem Stehen ist oft der größte Teil des Suspensoids schon ausgeschieden. Sie zeigen ferner Elektrolyten gegenüber ein ähnliches Verhalten wie unsere Stärkesilbersole, und bei der Einwirkung von Salzsäure im besonderen verhalten sie sich vollkommen gleichartig.

Stuttgart, im Juli 1913.

---

1) W. Pauli, Biochem. Zeitschr. **41**, 461 (1912).
2) Carey Lea, l. c.

Studien über Schutzkolloide.
Erste Reihe: Stärke als Schutzkolloid.
II. Mitteilung: Ueber kolloides Gold.

Von A. Gutbier und E. Weingärtner.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart).

(Eingegangen am 2. August 1913)

Inhalt.

I. Einleitung.

Kein anderes Metallsol ist so systematisch und so erfolgreich studiert worden, wie kolloides Gold. Zu seiner Bereitung sind die verschiedensten Verfahren ersonnen worden, und an ihm hat man die meisten grundlegenden Untersuchungen über die Natur und die Eigenschaften der kolloiden Metalle überhaupt ausgeführt. Da kolloides Gold durch besonders große Farbenempfindlichkeit ausgezeichnet ist, da ferner die Beziehungen zwischen der Farbe kolloider Goldlösungen und der Farbe und Größe der ultramikroskopischen Teilchen ziemlich weitgehend geklärt sind, und da schließlich gerade bei kolloidem Gold Studien über die Schutzwirkung organischer Kolloide bereits ausgeführt wurden[1]), ist dieses System für alle vergleichenden Untersuchungen

[1]) R. Zsigmondy. Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 697 (1901).

hervorragend geeignet. Aus diesem Grunde erschien es für uns von großem Werte, die mit kolloidem Silber begonnenen Versuche über die Schutzwirkung der Stärke[1]) zunächst weiter auf kolloides Gold zu übertragen.

* * *

Aus der uns zugänglichen Literatur entnehmen wir, daß L. Vanino[2]) das Verhalten von „suspendierter" und von „löslicher" Stärke gegenüber wässerigen Goldchlorid- und Natriumgoldchloridlösungen bei Wasserbadtemperatur studiert und hierbei die Bildung von kolloidem Gold sowohl in neutraler, als auch in alkalischer Lösung konstatiert hat. Mit der „Suspension der gewöhnlichen Stärke" wurden keine schönen Färbungen erzielt, während die durch „lösliche" Stärke erhaltenen Systeme im Farbentone schöner waren. Wir werden auf diese Untersuchung weiter unten noch eingehen.

* * *

Die von uns benutzten Stärkelösungen wurden genau so bereitet, wie es in der ersten Mitteilung beschrieben worden ist. Wir gingen wieder von dem verhältnismäßig reinen Handelspräparat (Amylum tritici purum) mit 0,2 Proz. Aschengehalt aus und verwandten dann das mit kaltem Wasser und schließlich auch das nach den Angaben von J. Wolff und A. Fernbach[3]) gereinigte Produkt. Die Stärkelösungen wurden zuerst bei 100°, dann auch unter Druck bei 120° dargestellt und in einer Konzentration von 0,1—1 Proz. benutzt.

II. Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel.

Nach dem von dem einen von uns ausgearbeiteten Verfahren[4]) kann man blaues, durch große Beständigkeit ausgezeichnetes kolloides Gold mit größter Leichtigkeit bereiten, wenn man verdünnte, mit Natriumkarbonat neutralisierte Goldchloridlösung (1 : 1000) bei gewöhnlicher Temperatur mit stark verdünntem Hydrazinhydrat (1 : 2000) reduziert. Bei Siedehitze bildet Hydrazinhydrat mit rein wässerigen Lösungen von Goldchlorid dagegen rotes bis rotviolettes kolloides Gold[5]). Es war für unsere vergleichenden Untersuchungen von Wert,

[1]) Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

[2]) L. Vanino, Koll.-Zeitschr. **2**, 51 (1907); Koll.-Zeitschr., Suppl. 1, XXIII, (1907). Zitiert nach The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Dresden 1909).

[3]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. **140**, 1403 (1905).

[4]) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 448 (1902).

[5]) A. Gutbier, Koll.-Zeitschr. **9**, 175 (1911).

daß diese kolloiden Systeme schon teilweise mit Gummi arabicum als Schutzkolloid hergestellt worden waren[1]).

Unsere vorliegenden Untersuchungen wurden mit einer bei 100° bereiteten Lösung der ungereinigten Handelsstärke begonnen. Als Standardlösungen dienten wässerige Lösungen von braunem Goldchlorid[2]) 1 : 1000, die man unter Lichtabschluß aufbewahrte, und Lösungen von Hydrazinhydrat[3]) 1 : 2000, die man täglich frisch bereitete[4]).

Zunächst wurde der Einfluß der Stärkekonzentration auf das so entstehende kolloide Gold untersucht, indem man je 1 ccm der Goldchloridlösung mit zunehmenden Mengen von Stärkelösung 1 : 1000 und mit Wasser auf 10 ccm verdünnte und das Gemisch bei Zimmertemperatur mit je 5 Tropfen Hydrazinhydratlösung 1 : 2000 reduzierte. Die hierbei beobachteten Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Versuch Nr.	Stärke-Gehalt in Proz.	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht
1	0	blau	stark
2	0,0025	„	„
3	0,005	dunkler blau	„
4	0,01	„ „	schwächer
5	0,02	„ „	„
6	0,03	dunkelblau	schwach
7	0,05	tief dunkelblau	sehr schwach
8	0,09	schwach violettstichig dunkelblau	„

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß die so gebildeten Stärkegoldsole also durchgängig blau sind, doch nimmt die Durchsichtsfarbe mit Zunahme der Stärkekonzentration einen immer dunkleren Ton an, bis sich schließlich Neigung zur Entstehung von violettstichigem Blau zeigt. Mit der Farbvertiefung nimmt der zunächst

[1]) A. Gutbier, l. c.

[2]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

[3]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

[4]) Der Sauberkeit aller benutzten Glasgefäße wurde die größte Sorgfalt zugewandt. Sie wurden zur Vernichtung der Goldkeime nach jedem einzelnen Versuche mit Königswasser ausgekocht und vor jeder neuen Verwendung ausgedämpft. Büretten und Tropfgläschen waren die gleichen, die bei der vorangehenden Untersuchung gedient hatten. Auch hier wurden alle Versuche dreimal ausgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erkennen zu können.

starke Goldschimmer in der Aufsicht ab und verschwindet nach und nach fast völlig. Das steht im besten Einklange mit den Eigenschaften der in Gegenwart von Gummi arabicum erzeugten Goldsole, denn bei diesen wurde schon konstatiert [1]), daß der Goldschimmer in der Aufsicht durchwegs vollständig fehlte. Die Frage, ob diese beiden immer gleichmäßig auftretenden Erscheinungen durch eine, infolge der Gegenwart von Stärke bewirkte Bildung kleinerer Goldteilchen hervorgerufen werden, oder ob allein schon durch die Vereinigung von Stärketeilchen mit kolloidem Gold, besonders wenn diese in der Art einer Umhüllung vor sich geht, eine Veränderung der Abbeugung des Lichts durch die Goldteilchen bewirkt wird, läßt sich ohne besonders geeignete Apparatur, die uns leider noch nicht zur Verfügung steht, nicht entscheiden.

Blaues kolloides Gold ist, wie von dem einen von uns schon wiederholt betont werden konnte [2]), auch ohne Anwesenheit von Schutzkolloiden, besonders im dialysierten Zustande, von einer überraschend großen Haltbarkeit; oft setzen sich im Verlaufe vieler Monate nur geringe Spuren eines Bodensatzes ab. Elektrolyte aber scheiden, wenn sie in selbst sehr geringen Mengen zugesetzt werden, irreversibles Gold mit großer Geschwindigkeit aus. Wird nun aber ein gleich konzentriertes blaues Goldsol in Gegenwart von Stärkelösung erzeugt, und wird das System sich selbst überlassen oder der Dialyse im offenen Dialysator, bzw. im Pergamentpapiersack unterworfen, so entsteht meist schon im Verlaufe von 24 Stunden, ziemlich sicher aber nach Verlauf von einem Tag ein ziemlich starker, blauer Bodensatz, der allerdings durch Wasser, namentlich bei höherer Temperatur glatt wieder zum Kolloid zerteilbar ist. Ersieht man schon aus der verhältnismäßig schnellen Bildung dieses reversiblen Bodensatzes, daß die freiwillige Ausflockung des Stärkegoldsols eine Funktion des Schutzkolloids ist, so erhellt dies noch viel mehr aus der Tatsache, daß die Menge des blauen Bodensatzes mit steigender Stärkekonzentration zunimmt [3]). Zu derselben Folgerung führen auch die von uns beobachteten Erscheinungen bei der Einwirkung von Elektrolyten auf die Stärkegoldsole, worüber wir noch eingehender weiter unten berichten werden.

---

[1]) A. Gutbier, l. c.

[2]) A. Gutbier, l. c.

[3]) Uebrigens zeigt diese verhältnismäßig geringe Stabilität des Stärkegoldsols vollkommene Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Stärkesilbersols. (Siehe die vorhergehende Mitteilung.)

Mit Hydrazinhydratlösungen von geringerer Konzentration als 1 : 2000 erhielten wir rote bis violettrote Hydrosole, und das gleiche trat ein, wenn die Reduktion in der Hitze vorgenommen wurde. Als wir nämlich den Einfluß der Stärkekonzentration auf das bei Siedehitze sich bildende kolloide Gold studieren wollten, beobachteten wir sogleich die interessanten Erscheinungen, die, wie oben schon kurz erwähnt, L. Vanino[1]) bereits beschrieben hat. Wurde das Gemenge unserer Goldchlorid- und Stärkelösung erhitzt, so trat innerhalb sehr kurzer Zeit Rosafärbung der Flüssigkeit ein, und dies war, wie sofort angestellte Versuche einwandsfrei bewiesen, auf die Bildung von kolloidem Gold zurückzuführen. Diese Reduktion vollzieht sich so schnell, daß man ganz besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden mußte, um vor ihrem Eintritt das Hydrazinhydrat hinzufügen zu können. Wenn man so verfährt, daß man zunächst nur das Gemisch von Wasser und Stärkelösung zum Sieden bringt, dann erst die abgemessene Menge der Goldchloridlösung zusetzt und nun, nachdem die Flüssigkeit durch Umschwenken des Gefäßes gemischt ist, möglichst schnell mit tropfenweise zugesetzter Hydrazinhydratlösung reduziert, kann man, wenn auch sicher nicht ganz vollständig, so doch sehr weitgehend die reduzierende Wirkung der Stärke hintanhalten.

Es ist nötig, daß wir hier einige Versuchsreihen beschreiben, die wir zur Aufklärung der hier waltenden Verhältnisse angestellt haben, und von denen die erste genau in der Art und Weise wie seinerzeit von dem einen von uns[2]) angestellt wurde. Damals wurde das Verhalten verschieden konzentrierter Hydrazinhydratlösungen gegen Goldchloridlösungen verschiedener Konzentration bei Siedehitze ermittelt, und zwar so, daß man je 10 ccm der Goldchloridlösung mit je 1 ccm Hydrazinhydrat reduzierte. Um besseres Vergleichsmaterial zu haben, prüften wir diese Versuchsreihe noch einmal nach und beobachteten, wie sich aus Tabelle II ergibt, dieselben Farbenerscheinungen wieder.

Weiterhin wurden diese Versuche in Gegenwart von Stärkelösung angestellt, und zwar so, daß man durch passende Mischung von 0,1 prozentiger Stärke- und Goldchloridlösung mit fallender Stärkekonzentration steigende Konzentration an Gold erreichte. Indem man zu je 10 ccm Gesamtflüssigkeit bei Siedehitze 1 ccm Hydrazinhydrat hinzufügte, erhielt man die in Tabelle III zusammengestellten Ergebnisse.

[1]) L. Vanino, l. c.

[2]) A. Gutbier, l. c.

Tabelle II

Versuch Nr.	$AuCl_3$-Lösung	Farbe in der Durchsicht bei N_2H_4 1:500	1:1000	1:2000	1:5000
16	1: 2000	violett	violettrot	rot	rot
17	1: 2500	„	rotviolett	violettrot	„
18	1: 3300	„	„	„	„
19	1: 5000	blauviolett	violett	rotviolett	rotviolett
20	1:10000	karmin	karmin	karminrot	rot

Tabelle III

Versuch Nr.	Stärkelösung	$AuCl_3$-Lösung	Farbe in der Durchsicht bei N_2H_4 1:500	1:1000	1:2000	1:5000
21	1: 2000	1: 2000	rotviolett	weinrot	weinrot	weinrot
22	6:10000	1: 2500	„	rotviolett	violettrot	„
23	7:10000	1: 3300	violett	violett	violett	rotviolett
24	8:10000	1: 5000	blauviolett	„	„	„
25	9:10000	1:10000	blau	violettstichig blau	blau	blau

Ein Blick auf die beiden Tabellen lehrt, daß durch die Anwesenheit von Stärke unbedingt andere Durchsichtsfarben hervorgerufen werden. Die erste Vermutung, daß es sich bei diesen Farbenänderungen nur um eine Wirkung der geringen, in unserer Stärkelösung vorhandenen Elektrolytmengen handeln müsse, konnte nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem es uns in weiter unten zu beschreibenden Versuchen gelang, durch Einwirkung von Stärkelösung allein aus Goldchloridlösungen auch rote Goldsole zu gewinnen. Außerdem kam für den vorliegenden Fall nur das Anfangsstadium der Reduktionswirkung von Stärke in Betracht, da wir nur kurze Zeit kochten[1]). Versuche, die wir hier einschalteten, ergaben, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die Solbildung unter dem Einflusse von Stärke beginnt, von den Konzentrationsverhältnissen zwischen Stärke- und Goldchloridlösung abhängig ist, indem die Reduktion und damit die Entstehung des kolloiden Systems um so schneller eintritt, je höher die Konzentration der Stärke ist und umgekehrt. Zur Veranschaulichung der einschlägigen Verhältnisse können unsere diesbezüglichen Versuche dienen, die wir in Tabelle IV zusammengestellt haben. Bei ihnen wurden die gleichen

[1]) Die Gemische wurden bei allen Versuchen 1—2 Minuten im Sieden erhalten und dann stehen gelassen.

Konzentrationsverhältnisse wie oben gewählt. Das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches betrug 10 ccm, und zwar wurden die unter A angegebenen Durchsichtsfarben nach einigen Sekunden bei Siedehitze, die unter B angeführten nach 2 Minuten langem Kochen und schließlich diejenigen, welche wir unter C zusammenstellen, beobachtet, wenn das Gemenge nach dem 2 Minuten langen Kochen 3—5 Minuten sich selbst überlassen worden war.

Diese Versuchsergebnisse leisten gute Dienste zur Erklärung der in Tabelle III zusammengestellten Beobachtungen. Man erkennt, daß die Stärke da, wo sie in verhältnismäßig hoher Konzentration anwesend

Tabelle IV

Versuch Nr.	Stärkelösung	$AuCl_3$-Lösung	Farbe in der Durchsicht A	B	C
31	1: 2000	1: 2000	—	—[1]	grünlich
32	6:10000	1: 2500	—	—[1]	„
33	7:10000	1: 3300	—	grünlich[2]	„
34	8:10000	1: 5000	schwach rosaviolett	violettblau[3]	violettblau
35	9:10000	1:10000	„ „	„	„

ist, sofort beim Erreichen der Siedehitze die Bildung von blauvioletten Goldteilchen bewirkt, die als Keime wirken, so daß durch Hydrazinhydrat statt karminfarbigen kolloiden Goldes (Versuch Nr. 20) blaues (Versuch Nr. 25) gebildet wird, und daß in denjenigen Fällen, in welchen infolge geringerer Stärkekonzentration die Hydrosolbildung durch Stärke erst verhältnismäßig spät eintritt, die durch das Hydrazinhydrat bewirkten Systeme durch die Gegenwart des Schutzkolloids auch bedeutend weniger beeinflußt werden (Versuch Nr. 17 und 22).

Die nun weiterhin angestellten Untersuchungen waren rein systematischer Art und bezweckten, die Reaktionsrichtungen: Stärke → Wasser → Goldchlorid → Hydrazinhydrat, und: Stärke → Wasser → Hydrazinhydrat → Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und bei Siedehitze eingehend zu durchforschen[4]. Da es sich hier um äußerst zahlreiche Einzelversuche handelt, müssen wir uns darauf beschränken, nur das Gesamtergebnis

[1] In der Aufsicht sehr schwacher Goldschimmer.

[2] In der Aufsicht deutlicher Goldschimmer.

[3] In der Aufsicht recht deutlicher Goldschimmer.

[4] Die Versuche wurden genau nach den Angaben von A. Gutbier, l. c., ausgeführt. Auf diese Mitteilung muß betr. aller Einzelheiten verwiesen werden.

mitzuteilen. Die Systeme, die wir in der ersten Richtung bei gewöhnlicher Temperatur erhielten, waren meist rein blau und wiesen im reflektierten Lichte betrachtet einen viel weniger intensiven Goldschimmer auf, als die ohne Stärke als Schutzkolloid unter gleichen Bedingungen entstehenden. Bei Siedehitze entstanden Hydrosole, die in der Durchsicht allgemein dieselben Farben besaßen, wie die ohne Schutzkolloid bereiteten[1]), nur waren sie hier und da etwas mehr blaustichig und besaßen einen schwächeren Goldschimmer. Auch in der zweiten Richtung entstanden bei Zimmertemperatur vielfach blauviolette, also rotstichige kolloide Systeme, wie bei Abwesenheit von Stärke und von wenig starkem Goldschimmer. Bei Siedehitze erhielten wir meist blauviolette bis blaue Hydrosole, die im allgemeinen starken Goldschimmer aufwiesen.

Nachdem wir uns durch diese systematischen Studien einen Ueberblick über die besonders günstigen Konzentrationsverhältnisse verschafft hatten, haben wir verschiedene Stärkegoldsole in größeren Mengen dargestellt, der Dialyse unterworfen und näher untersucht.

Als Standardlösungen dienten eine wässerige Goldchloridlösung 1:1000 und eine Stärkelösung 1:1000, die wir mit Wasser in den aus Tabelle V ersichtlichen Verhältnissen mischten und dann mit den nötigen Mengen von frisch bereiteter Hydrazinhydratlösung 1:2000 bei gewöhnlicher Temperatur reduzierten.

Tabelle V

	$AuCl_3$-Lösung 1:1000 ccm	Stärkelösung 1:1000 ccm	H_2O ccm
a	100	50	50
b	25	50	125
c	10	50	140
d	5	50	145
e	1,5	50	148,5

Die so entstehenden Stärkegoldsole zeigten folgende Eigenschaften (Tabelle VI). Sie wurden sogleich nach vollzogener Bildung in Pergamentpapiersäcke eingefüllt und mindestens acht Tage lang unter täglich mehrmaliger Erneuerung des Außenwassers dialysiert. Nach dieser Reinigung konstatierte man folgendes:

[1]) Vgl. A. Gutbier, l. c.

Tabelle VI

Versuch Nr.	Bereitet nach:	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht
260	a	violett	stark
261	b	blau	ziemlich stark
262	c	"	" "
263	d	hellblau	sehr schwach
264	e	schwach blauviolett	" "

Versuch Nr. 260. — Das System hatte während der Dialyse sein Aussehen vollkommen bewahrt, jedoch einen ziemlich starken blauen Bodensatz ausgeschieden, der durch Behandlung mit kaltem Wasser fast vollständig, bei der Einwirkung von heißem Wasser vollkommen wieder zum ursprünglichen Kolloid zerteilbar war. Das Hydrosol ließ sich leicht durch Papier filtrieren und dann durch Kochen recht weitgehend konzentrieren. Es hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure einen violetten, glasartigen Rückstand, der von heißem Wasser bis auf Spuren wieder aufgenommen wurde. Das so zurückgebildete Kolloid war wieder violett und zeigte in der Aufsicht den gleichen starken Goldschimmer wie vorher das ungereinigte Hydrosol. Auf Zusatz von Salzsäure trat deutlicher Farbenumschlag nach Violettblau schon nach wenigen Minuten ein, und nach 24 Stunden hatte sich unter fast vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit ein Niederschlag gebildet, der sich merkwürdigerweise als das feste Hydrosol erwies, denn er ließ sich schon durch kaltes Wasser wieder zu einem violetten kolloiden Systeme zerteilen. Setzte man dagegen Laugen zu, so ging die Farbe der Flüssigkeit allmählich nach Violettrot über und es dauerte ziemlich lange, bis man geringe Spuren einer Sedimentation beobachtete.

Versuch Nr. 261. — Auch dieses blaue Hydrosol hatte während der Dialyse sein Aussehen beibehalten. Der dunkelblaue Bodensatz zeigte das gleiche Verhalten, wie der bei dem vorigen Versuche. Die durch Eindunsten im Vakuumexsikkator erhaltene glasartige Masse war blau und stellte das feste Hydrosol dar, da sie mit heißem Wasser vollkommen reversibel war. Während das System durch Laugen zunächst kaum verändert zu werden schien, wurde es durch Säuren ziemlich schnell unter Abscheidung eines blauen, z. T. reversiblen Niederschlags zersetzt.

Versuch Nr. 262. — Das System hatte die Dialyse überstanden, ohne sich in Durchsicht oder Aufsicht verändert zu haben. Da die

Goldkonzentration hier geringer war, hatte sich auch eine geringere Menge von Bodensatz gebildet — die Stabilität der Stärkegoldsole steigt mit abnehmender Goldkonzentration.

Versuch Nr. 263 und 264. — Die Hydrosole hatten sich im Laufe achttägiger Dialyse nicht verändert. Sie filtrierten durch Papier bedeutend langsamer als die vorigen und wurden wegen ihres wenig charakteristischen Aussehens nicht weiter untersucht.

Während sich blaues, ohne Zusatz von Stärke bereitetes Gold nach der Dialyse monatelang aufbewahren läßt, ohne Zersetzung zu erleiden, ist das bei Stärkegoldsolen keineswegs der Fall. Sie zeigen die gleichen unangenehmen Eigenschaften, wie wir sie bei den Stärkesilbersolen beobachtet haben[1]. Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit scheiden sie einen blauen, pulverigen Niederschlag aus, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Er stellt anfangs das feste Sol dar, das sich mit Wasser glatt verflüssigen läßt, verliert aber nach und nach seine pulverige Beschaffenheit, indem er flockig wird, und damit auch seine Reversibilität, bis er schließlich von selbst heißem Wasser nach einigen Monaten nicht einmal mehr in Spuren aufgenommen wird.

* * *

Im Gegensatze zu dieser verhältnismäßig geringen Haltbarkeit der Stärkegoldsole tritt deutlich eine Schutzwirkung der Stärke Elektrolyten gegenüber auf. Goldhydrosol ohne Schutzkolloid ist wie alle Metallsole gegen Elektrolyte außerordentlich empfindlich; oft genügen schon einige wenige Tropfen einer verdünnten Salzlösung, um das Suspensoid vollständig in irreversibler Form auszuscheiden.

Wir erkannten schon bei den ersten diesbezüglichen Versuchen, daß man unmöglich die Bildung eines Bodensatzes bei Stärkegoldsolen als Merkmal für den Beginn der Elektrolytwirkung wählen kann, da, wie schon erwähnt, die dialysierten Systeme schon nach kurzem Stehen Neigung zur Ausflockung aufweisen. So ist eine deutliche Einwirkung des zugesetzten Elektrolyten erst nach mehreren Tagen an der Menge der Ausflockung zu erkennen. Wenn es also auch schwierig war, den Anfangspunkt der unter dem Einfluß der verdünnten Salzlösungen[2] eintretenden Koagulation durch Beobachtung festzulegen, so konnte man sich doch über das Wesen der Elektrolytwirkung ein klares Bild entwerfen. Wie die freiwillige Ausflockung

[1] Siehe die vorhergehende Mitteilung.
[2] Salz hier im weiteren Sinne des Wortes.



des Stärkegoldsoles im Prinzipe auf die analoge Eigenschaft der schützenden Stärke zurückzuführen ist, so zeigt das kolloide System auch ein Verhalten gegen verdünnte Salzlösungen, aus dem die ausgesprochene Analogie zu dem Verhalten der Stärke gegen Säuren und Basen klar hervorgeht. Wie Säuren und Salze mit saurem Charakter aus Stärkelösung körnige Ausscheidung bewirken und, in der nötigen Menge zugesetzt, sogar zu einer vollständigen Klärung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit führen können, so beschleunigen sie auch bei den vorliegenden kolloiden Systemen die Bildung der Sedimentation oder bewirken die Ausfällung des gesamten Stärkegoldsols. Und wie Basen und Salze mit basischem Charakter meist das Altern der Stärkelösung verlangsamen, verzögern sie auch bei den Stärkegoldsolen die Entstehung eines Niederschlages oder verhindern die Koagulation vollständig.

Die Versuche, die wir hier beschreiben wollen, wurden mit den Resten der durch Dialyse gereinigten Hydrosole angestellt, die bei Versuch Nr. 260 (Tabelle VII), Nr. 261 (Tabelle VIII) und Nr. 262 (Tabelle IX) zurückgeblieben waren. Je 10 ccm der Hydrosole wurden mit je 10 ccm des in n/10 Lösung angewandten Elektrolyten vermischt, und dann beobachtete man die Durchsichtsfarbe der Flüssigkeit und den Bodensatz längere Zeit hindurch mit den folgenden Ergebnissen.

Der sich ausscheidende Bodensatz war immer blau und pulverig und wies fast durchgängig den gleichen Goldschimmer auf, wie er für das Kolloid typisch war. Die Ausflockungen wurden noch näher untersucht, als man die schützende Kraft der Stärke bei zunehmender Konzentration des Systems an Schutzkolloid genauer studierte. Die Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle X zusammengestellt sind, wurden so ausgeführt, daß man je 1 ccm Goldchloridlösung 1 : 1000 mit Stärkelösung verschiedenster Konzentration zu 10 ccm verdünnte und das Gemisch mit je 5 Tropfen Hydrazinhydratlösung 1 : 2000 bei gewöhnlicher Temperatur reduzierte. Sogleich nach Eintritt der Hydrosolbildung, d. h. nach vollendeter Reduktion, setzte man den Gemengen je 10 ccm n/10 Bariumchloridlösung zu, und nachdem man das Ganze drei Tage bei Zimmertemperatur hatte stehen lassen und die Wirkung des Elektrolyten beobachtet hatte, erhitzte man es zum Sieden, um die Flüssigkeiten genau eine Minute kochen zu lassen. Unter diesen Bedingungen wurde das Folgende konstatiert (Tabelle X).

Hier ist sicher die bei weitem interessanteste Erscheinung die, daß die Menge des durch den Elektrolyten ausgeschiedenen Bodensatzes mit steigender Konzentration des Systems an Stärke zunimmt,

Tabelle VII

Versuch Nr.	n/10	Nach 3 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Flüssigkeit	Bodensatz	Flüssigkeit	Bodensatz	Flüssigkeit	Bodensatz
260	$BaCl_2$	violettblau	wenig	farblos	stark	farblos	stark
	$MgSO_4$	blauviolett	"	"	"	"	"
	HCl	"	"	blauviolett	"	blauviolett	"
	H_2SO_4	"	"	"	"	"	"
	Na_2CO_3	rotstichig violett	Spur	rotviolett	wenig	violettrot	"
	$NaOH$	rotstichig violett	"	"	"	"	wenig

Tabelle VIII

Versuch Nr.	n/10	Nach 3 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Flüssigkeit	Bodensatz	Flüssigkeit	Bodensatz	Flüssigkeit	Bodensatz
261	$BaCl_2$	hellblau	wenig	farblos	stark	farblos	stark
	$MgSO_4$	"	"	fast farblos	"	fast farblos	"
	HCl	blau	"	hellblau	schwächer	hellblau	schwächer
	H_2SO_4	"	"	"	"	"	"
	Na_2CO_3	"	weniger	"	"	"	"
	$NaOH$	"	"	"	"	violettstichig hellblau	"

Tabelle IX

Versuch Nr.	n/10	Nach 3 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Flüssigkeit	Bodensatz	Flüssigkeit	Bodensatz	Flüssigkeit	Bodensatz
262	$BaCl_2$	hellblau	gering	farblos	stark	farblos	stark
	$MgSO_4$	"	"	hellblau	schwächer	fast farblos	"
	HCl	"	"	"	"	hellblau	schwächer
	H_2SO_4	"	"	"	"	"	"
	Na_2CO_3	"	"	"	"	violettstichig hellblau	"
	$NaOH$	"	Spur	violettblau	"	violett	"

Tabelle X

Versuch Nr.	Stärkelösung Proz.	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht	3 Tage nach Zusatz von 10 ccm n/10 $BaCl_2$			Nach einer Minute langem Kochen		
				Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht	Bodensatz	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht	Bodensatz
274	0	blau	stark	fast farblos	Spur	—	farblos	—	schwarz
275	0,025	"	"	blaß blau	"	—	sehr blaß blau	Spur	"
276	0,1	dunkler blau	"	schwach blau	schwach	wenig	hellblau	stärker	z. T. reversibel
277	0,5	"	schwächer	"	"	stärker	blau	"	"
278	1,0	"	"	hellblau	stärker	"	"	"	vollkommen reversibel
279	2,0	"	"	"	"	"	"	"	"
280	3,0	dunkelblau	schwach	"	"	stark	"	"	"
281	5,0	schwach violettstichig dunkelblau	sehr schwach	"	"	"	"	"	"
282	9,0	"	"	"	"	sehr stark	"	"	"

wodurch der von uns immer betonte Satz, daß das Stärkemetallsol in seinem Verhalten wesentlich von den Eigenschaften des organischen Bestandteils abhängig ist, wieder gestützt wird. Zu diesem gleichen Schlusse führt auch das Verhalten des Bodensatzes beim Kochen, worüber sich das Nötige ebenfalls der Tabelle X entnehmen läßt.

III. Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel.

Nachdem sich Stärkesilbersole mittels Natriumhydrosulfits gut bereiten ließen[1]), haben wir auch mit Stärkegoldchlorid-Gemischen ähnliche Versuche angestellt.

Das Verhalten von Natriumhydrosulfit gegen Goldlösungen allein ist schon von O. Brunck[2]) studiert worden. Es ergab sich, daß Natriumhydrosulfit in Goldlösungen von einiger Konzentration sofort schwarzes, flockiges Metall ausscheidet, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch blau erscheint. Sehr verdünnte Goldlösungen färben sich bei vorsichtigem Zusatze einer stark verdünnten Hydrosulfitlösung purpurrot, bleiben aber vollständig klar. Bei weiterem Zusatze des Reduktionsmittels schlägt die rote Farbe in Blau oder Blaugrau um, und dann entfärbt sich die Flüssigkeit schnell unter Abscheidung des Metalls. Das zunächst gebildete kolloide Gold wird also durch einen Ueberschuß von Natriumhydrosulfit gerade wie durch jedes andere Salz unter Abscheidung von irreversiblem Golde zerstört.

Unsere eigenen diesbezüglichen, in verschiedensten Konzentrationsverhältnissen ausgeführten Versuche[3]) lieferten kolloides Gold von den verschiedensten Durchsichtsfarben, u. a. gelblich Rosa, Violettrosa, Ziegelrot, Braunrot usw. bis zum tiefen Purpurrot. Meist überwog indessen, wenigstens bei den haltbaren Systemen, der bräunliche Farbenton. Blaues kolloides Gold entstand nur vorübergehend; alle blauen Hydrosole waren nach verhältnismäßig kurzer Zeit vollkommen koaguliert. In Tabelle XI haben wir einige wenige von den Versuchsergebnissen zusammengestellt.

Die systematischen Versuche sind nun weiter in Gegenwart von je 10 ccm Stärkelösung 1 : 1000, und zwar wiederum in den beiden Richtungen: Stärke → Wasser → Goldchlorid → Natrium-

[1]) Siehe die vorhergehende Mitteilung.
[2]) O. Brunck, Liebig's Ann. 327, 245 (1903).
[3]) Das Natriumhydrosulfit war von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen worden.



hydrosulfit und: Stärke → Wasser → Natriumhydrosulfit → Goldchlorid zunächst bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt worden. Wie beim Stärkesilbersol[1]), so ergab sich auch in dem vorliegenden Falle, daß die Reaktion sich in der ersten Richtung mit besseren Ergebnissen vollzog. Wiederum erhielt man die Systeme, wie aus der rein wässerigen Lösung, in den verschiedensten Durchsichtsfarben bis zu tiefem Purpurrot, ohne daß jemals unter den so verschiedenen Bedingungen haltbare, blaue Hydrosole hätten gewonnen werden können. Aber auch hier trat dasselbe wie bei den vorherigen Versuchen in rein wässerigen Lösungen ein, daß man nämlich meistens, soweit es sich um haltbare Systeme handelte, reine Farbentöne beobachten konnte; auch hier neigten also die kolloiden Lösungen dazu, durch Braun ausgezeichnete Mischfarben in der Durchsicht anzunehmen.

Tabelle XI

Versuch Nr.	H_2O ccm	$AuCl_3$-Lösung ccm	$Na_2S_2O_4$-Lösung Tropfen	Farbe in der Durchsicht $Na_2S_2O_4$ 1:500	Farbe in der Durchsicht $Na_2S_2O_4$ 1:100
291	10	0,5	5	violettrosa	bräunlichrosa
	10	0,5	10	gelblichrosa	hellziegelrot
	10	0,5	15	hellgelbrot	schmutzig ziegelrot
292	10	1,0	5	violettrosa	bräunlichrosa
	10	1,0	10	gelblichrot	hellrot
295	10	3,0	5	violettrosa	gelblich
	10	3,0	10	gelblichrot	gelblichrot
	10	3,0	15	bräunlichrot	bräunlichrot
	10	3,0	20	braunrot	purpurrot
	10	3,0	25	„	„
298	50	0,5	5	violettrosa	violettrosa
	50	0,5	15	gelblichrosa	gelblichrosa
299	50	1,0	15	„	„
303	50	3,0	5	violettrosa	violettrosa
	50	3,0	15	gelblichrosa	gelblichrosa
	50	3,0	20	gelbrot	gelbrot
	50	3,0	25	hellziegelrot	„
305	50	5,0	5	violettrosa	gelblichrosa
	50	5,0	15	hellziegelrot	hellziegelrot
	50	5,0	25	„	ziegelrot

Bessere Ergebnisse wurden erzielt, als man die Reaktion in der ersten Richtung bei Siedehitze vor sich gehen ließ. Einige be-

[1]) Siehe die vorangehende Mitteilung.

Tabelle XII

Versuch Nr.	H_2O ccm	$AuCl_3$-Lösung ccm	$Na_2S_2O_4$-Lösung Tropfen	Farbe in der Durchsicht
			$Na_2S_2O_4$ 1 : 100	
395	10	1,0	15	bräunlich hellrot
	10	1,0	25	" "
397	10	3,0	15	hellrot
	10	3,0	20	purpurrot
	10	3,0	25	tief purpurrot
			$Na_2S_2O_4$ 1 : 500	
401	10	0,5	5	hellrosa
	10	0,5	25	rosa
402	10	1,0	5	"
	10	1,0	10	hellrot
	10	1,0	25	"
403	10	2,0	5	rosa
	10	2,0	10	hellrot
	10	2,0	15	rot
	10	2,0	20	tiefrot
	10	2,0	25	purpurrot
404	10	3,0	5	violettrosa
	10	3,0	10	hellrot
	10	3,0	15	rot
	10	3,0	20	tiefrot
407	50	0,5	5	rosa
	50	0,5	25	"
408	50	1,0	5	violettrosa
	50	1,0	15	hellrot
	50	1,0	25	"
410	50	3,0	5	violettrosa
	50	3,0	10	hellrot
	50	3,0	25	bräunlichrot
412	50	5,0	5	hellviolettrot
	50	5,0	10	violettrot
	50	5,0	15	hellrot
	50	5,0	20	rot
	50	5,0	25	tiefrot
			$Na_2S_2O_4$ 1 : 100	
413	10	0,5	5	violettrosa
	10	0,5	10	bräunlichrot
	10	0,5	25	"
416	10	3,0	5	hellrot
	10	3,0	10	bräunlichrot
	10	3,0	15	dunkelrot
	10	3,0	25	"
418	10	5,0	5	rot

sonders charakteristische von den Versuchen, bei denen wir je 20 ccm 0,1 prozentige Stärkelösung und eine Goldchloridlösung 1 : 1000 benutzten, sind in Tabelle XII zusammengestellt. Man erkennt, daß die Durchsichtsfarben im allgemeinen wohl reiner sind; die Neigung zur Bildung brauner Farbentönungen ist aber auch hier nicht vollkommen geschwunden.

Der für die mittels Hydrazinhydrats dargestellten kolloiden Goldlösungen typische Goldschimmer im reflektierten Lichte konnte hier niemals konstatiert werden. Er stellte sich nur bei den ohne Schutzkolloid bereiteten Hydrosolen nach längerer Aufbewahrung oder auf Zugabe von ganz geringen Mengen von Elektrolyten ein und war dann meist ein Zeichen für die beginnende Koagulation.

Der unter normalen Bedingungen in kleinen Quantitäten entstandene Bodensatz erwies sich bei den Stärkegoldsolen in kaltem Wasser als teilweise, in heißem Wasser als vollkommen reversibel. Die bei Siedehitze gewonnenen Systeme zeigten nur geringe Neigung zur Sedimentation.

Versuch Nr.	H_2O ccm	$AuCl_3$-Lösung ccm	$Na_2S_2O_4$-Lösung Tropfen	Farbe in der Durchsicht
418	10	5,0	10	dunkelrot
	10	5,0	25	"
419	50	0,5	5	violettrosa
	50	0,5	10	rosa
	50	0,5	15	bräunlich hellrot
	50	0,5	25	" "
420	50	1,0	5	violettrosa
	50	1,0	10	rosa
	50	1,0	15	bräunlichrot
	50	1,0	25	"
422	50	3,0	5	hell violettrot
	50	3,0	10	gelbrot
	50	3,0	15	violettrot
	50	3,0	25	"
424	50	5,0	5	"
	50	5,0	10	tief violettrot
	50	5,0	15	rot
	50	5,0	20	purpurrot
	50	5,0	25	tief purpurrot

Der bräunliche Farbenton, den so viele unserer Stärkegoldsole besaßen, hat unser Interesse sehr stark in Anspruch genommen. Im

durchfallenden Lichte braun oder gelb erscheinende kolloide Goldlösungen sind schon lange bekannt[1]). So beobachtet man z. B. bei der Herstellung von Cassius'schem Purpur häufig zuerst braune Flüssigkeiten, die sich allmählich in rote verwandeln[2]) und die gleiche Erscheinung auch bei der Reduktion verdünnter Goldchloridlösungen mittels Phosphor; man weiß auch, daß stark blei- oder zinnhaltiges Goldrubinglas oft mit dunkelgelber oder brauner Farbe erstarrt usw. Ob es sich hier um eine Farbe des feinst zerteilten Goldes in dem betr. Dispersionsmittel handelt, oder ob diese Farbe nur durch Anlagerung des Goldes an feinste Teilchen anderer Stoffe (etwa an PbO, SnO_2, P u. dgl.) zustande kommt, ist, wie R. Zsigmondy[3]) betont, vorläufig noch nicht mit Sicherheit zu sagen.

Unsere eigenen Versuche ergaben, daß ganz genau wie bei den Untersuchungen der Stärkesilbersole[4]), so auch bei den durch Dialyse sehr weitgehend gereinigten Stärkegoldsolen die Existenz von Schwefel analytisch immer mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Wir neigen daher der Ansicht zu, daß der braune Farbenton unserer Systeme wohl durch kolloides Schwefelgold hervorgerufen sein dürfte.

Im Anschlusse an die vorhergehenden Versuche sind einige Stärkegoldsole bei Siedehitze bereitet, in Pergamentpapiersäcken einer ausgiebigen Dialyse unterworfen und mit folgenden Ergebnissen untersucht worden.

Versuch Nr. 465. — 100 ccm Wasser, 20 ccm 0,1 prozentige Stärkelösung, 10 ccm Goldchloridlösung 1 : 1000 und 20 Tropfen Natriumhydrosulfitlösung 1 : 100 lieferten ein purpurrotes System, das sich während der Dialyse nicht veränderte und auch keinen Bodensatz abschied. Es ließ sich in gereinigtem Zustande unzersetzt filtrieren und war auch gegen höhere Temperaturen ziemlich beständig. Beim Eindunsten im Vakuumexsikkator hinterließ es einen blauvioletten Rückstand, der, in heißem Wasser vollkommen reversibel, ein blaustichig dunkelrotes Hydrosol zurücklieferte. Dieses neue Kolloid blieb auf Zusatz von verdünnten Basen unverändert und erlitt durch Säuren einen Farbenumschlag nach Blau.

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 100.

[2]) Auch bei manchen unserer Versuche war ein solcher Farbenübergang von Gelb oder Braun nach Rot zu bemerken.

[3]) R. Zsigmondy, l. c. Vgl. auch The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 624 (1909); **66**, 752 (1909); **67**, 249 (1909); **74**, 513 (1910).

[4]) Siehe die vorige Mitteilung.

Versuch Nr. 466. — Dieses Hydrosol wurde aus 100 ccm Wasser, 20 ccm Stärke-, 5 ccm Goldchlorid- und 10 Tropfen Natriumhydrosulfitlösung[1]) bei Siedehitze bereitet. Es war schön hellrot, ließ sich ohne Zersetzung filtrieren, dialysieren und auch kochen.

Versuch Nr. 467 — Benutzte man die gleichen Bedingungen wie bei Versuch Nr. 466, aber statt 10 Tropfen Natriumhydrosulfitlösung (1 : 100) 20 Tropfen, so ging die Durchsichtsfarbe des Kolloids über Hellrot in ein schmutziges, undefinierbares Braunrot über. Diesen Farbenton behielt das Hydrosol auch während der Dialyse bei. Nach der Reinigung erwies es sich als recht empfindlich; u. a. färbte es sich beim Kochen sehr schnell violett.

Diese letztere Erscheinung wies darauf hin, daß man — was, wie oben erwähnt, mit rein wässerigen Lösungen nicht gelingt — bei Gegenwart von Stärke durch Erhöhung der Natriumhydrosulfitkonzentration doch vielleicht zu blauem Stärkegoldsol gelangen könnte. In der Tat ist uns die Bereitung derartiger, allerdings meist etwas violettstichiger Systeme auf diesem Wege einige Male geglückt. Gibt man nämlich bei Siedetemperatur verhältnismäßig viel Natriumhydrosulfitlösung von hoher Konzentration zu geringen Mengen verdünnter Stärkegoldchloridlösung, so erhält man manchmal violettblaue Flüssigkeiten, die man dann sofort mit viel kaltem Wasser verdünnen muß, um sie vor vollständiger Koagulation zu retten. Oefters aber bilden sich zunächst dunkelrote Hydrosole, die dann nicht nach Blau, sondern nach Braunviolett nachdunkeln und ebenfalls mit großer Geschwindigkeit koagulieren, wenn man sie nicht schnell verdünnt. Jedenfalls gelang es nicht, die Versuchsergebnisse immer wieder reproduzieren zu können, und noch weniger war es möglich, eine Versuchsreihe durch systematische Veränderung von Konzentration und Temperatur aufstellen zu können, die zu stabilen blauen Stärkegoldsolen von normalen Konzentrationsverhältnissen geführt hätte.

* * *

Gegen Elektrolyte zeigten diese Stärkegoldsole das gleiche Verhalten wie die mittels Hydrazin bereiteten, so daß wir uns darauf beschränken können, zusammenfassend zu sagen, daß Säuren das Altern der Systeme beschleunigten, Basen die freiwillige Ausflockung verzögerten und die rote Durchsichtsfarbe, falls eine solche schon vorhanden war, nicht veränderten.

[1]) Konzentration der Flüssigkeiten wie bei Versuch Nr. 465.

Was wir schon bei den Stärkesilbersolen[1]) erwähnten, gilt auch für die Stärkegoldsole, daß nämlich Natriumhydrosulfit bei weitem nicht so empfehlenswert zur Bereitung von kolloiden Metallen ist, wie andere Reduktionsmittel und im besonderen Hydrazinhydrat. Durch seine verhältnismäßig große Zersetzungsgeschwindigkeit und durch die Natur seiner Zersetzungs- und Oxydationsprodukte werden Komplikationen bewirkt, die das sonst so sehr zu schätzende Reduktionsmittel für kolloidchemische Zwecke so gut wie untauglich machen.

IV. Reduzierende Wirkung der Stärkelösung.

a) Stärkelösung allein.

In unserer Mitteilung über Stärkesilbersole[2]) haben wir schon über ähnliche Versuche, wie wir sie hier beschreiben werden, berichtet. In der Einleitung zu dieser Arbeit haben wir bereits erwähnt, daß es L. Vanino[3]) gelungen war, durch Einwirkung von „suspendierter" und von „löslicher" Stärke auf Goldchloridlösungen Stärkegoldsole zu bereiten; unter II. haben wir schließlich auch schon auf die reduzierende Wirkung der Stärke, besonders bei Siedehitze, hingewiesen.

Wir haben aus naheliegenden Gründen vorläufig auf die Verwendung von „löslicher Stärke" verzichtet und nur mit unseren Stärkelösungen gearbeitet, wie wir sie immer benutzten. Wir brauchen kaum besonders hervorzuheben, daß alle unsere Versuche mit sterilisierten Gefäßen und Flüssigkeiten ausgeführt worden sind.

Tabelle XIII

	Neutral	Alkalisch
0,5 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. schwach rosaviolett
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach etwa 12 Min. schwach rosaviolett, ohne Oberflächenschimmer
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 17 Min. trübe violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. trübe violett, ohne Oberflächenschimmer
3 ccm Au-Lösung	nach 18 Min. schmutzigviolett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs blaßrosa, später fast farblos, ohne Oberflächenschimmer

[1]) Siehe die vorige Mitteilung.
[2]) Siehe die vorige Mitteilung.
[3]) L. Vanino, l. c.

Tabelle XIV

	Neutral	Alkalisch
0,5 ccm Au-Lösung	nach längerer Zeit schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer
1 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit schwach rosa, später rotviolett, ohne Goldschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. schwach rosa, später violett, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer
3 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. violett, mit Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer

Die von L. Vanino mit „suspendierter" Stärke an Lösungen von Wasserstoffaurichlorid bzw. Natriumgoldchlorid mit einem Gehalte von 0,003184 g Au in 1 ccm vorgenommenen Versuche ergaben die in den Tabellen XIII und XIV zusammengestellten Resultate.

Wir haben unsere eigenen Untersuchungen wieder ganz systematisch angestellt und die Versuche mit bei 100° bereiteten Stärkelösungen bei Zimmertemperatur begonnen. Mengte man die Flüssigkeiten in den folgenden Verhältnissen:

Versuch Nr.	483	484	485
Goldchloridlösung 1:1000	2	5	10 ccm
Stärkelösung 1:1000	20	10	10 ccm

und ließ die Reaktionsgemische wohl verschlossen am Lichte stehen, so trat bei allen bald eine schwach violette Färbung ein, und zwar am deutlichsten bei Nr. 483, schwächer bei Nr. 484 und kaum wahrnehmbar bei Nr. 485. Nach Verlauf von 14 Tagen war das Gemenge weinrot und besaß blauvioletten Schimmer; die zweite Flüssigkeit war hellrotviolett und wies deutlichen Goldschimmer auf; das dritte Gemisch war in der Durchsicht sehr schwach rötlichviolett geworden. Im Vergleich zu den analogen, mit Silbernitratlösung ausgeführten Versuchen sind die Farben dieser Flüssigkeiten viel intensiver. Und diese größere Empfindlichkeit der Goldchloridlösung tritt auch zutage, wenn man die Flüssigkeiten im Dunkeln mischt und wohlverschlossen stehen läßt. Während unter diesen Bedingungen Silbernitratlösung auch nach Monaten noch keine Veränderung erlitten hat, kann hier schon nach einigen Tagen eine, wenn auch schwache, so doch deut-

liche Violettfärbung der Stärkegoldchloridgemische beobachtet werden. Die Farben vertiefen sich mit der Zeit, werden aber natürlich keineswegs so intensiv wie die durch das Tageslicht bewirkten.

Die Versuche sind dann auch bei höherer Temperatur angestellt worden. Während L. Vanino[1]) nur bei Wasserbadtemperatur arbeitete, wandten wir Siedehitze an, indem wir je 25 ccm 0,1 prozentiger Stärkelösung mit steigenden Mengen von Goldchloridlösung 1 : 1000 genau eine 1/2 Stunde[2]) lang unter Rückfluß kochten. Unter diesen Bedingungen gelang es leicht, sehr schöne Ergebnisse in bezug auf die Farbenerscheinungen zu erzielen, wie sie sich nach L. Vanino's Arbeitsweise niemals ermöglichen lassen. Andererseits ließ sich so aber auch eine interessante Versuchsreihe aufstellen, die, wie Tabelle XV lehrt, von roten nach blauen Stärkegoldsolen führt.

Tabelle XV

Versuch Nr.	$AuCl_3$-Lösung ccm	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht
500	1	violettrosa	keiner
501	2	weinrot	Spur
502	3	rubinrot	schwach
504	5	violett	deutlich
509	10	blauviolett	stark
514	15	tiefblau	sehr stark

Beim Beginn der Reaktion färben sich die Flüssigkeiten immer rosa. Die Farbe geht allmählich in Violett, dann in Blauviolett und Violettblau über und entwickelt sich nun, je nach den Konzentrationsverhältnissen, entweder weiter nach Blau oder nach Rot.

Wie bei allen anderen Stärkegoldsolen, wurde auch hier die freiwillige Ausflockung beobachtet. Sie trat wieder bei den blauen Systemen stärker auf, als bei roten und führte zur Bildung von Niederschlägen, die die gleichen Eigenschaften besaßen, wie sie bei den

[1]) L. Vanino, l. c.

[2]) Längeres als halbstündiges Kochen führt manchmal wohl noch eine etwas stärkere Intensität der Durchsichtsfarbe herbei, doch wird dadurch im allgemeinen der Charakter des kolloiden Systems selbst nicht mehr geändert. Oft bildet sich bei länger fortgesetztem Kochen, besonders bei den Hydrosolen mit höherer Goldkonzentration, ein schwacher Metallspiegel. Bei mehr als einstündigem Erhitzen werden die so entstehenden blauen Stärkegoldsole infolge eintretender Koagulation weitgehend zerstört.

mittels Hydrazinhydrats und Natriumhydrosulfits bereiteten Stärkegoldsolen beobachtet worden sind.

Einige bei Siedehitze hergestellte Systeme sind noch der ausgiebigen Dialyse unterworfen und dann näher untersucht worden. Wir greifen die beiden folgenden Beispiele heraus.

Versuch Nr. 527. — 50 ccm Stärkelösung 1:1000 und 5 ccm Goldchloridlösung 1:1000 lieferten ein prachtvoll rotes Kolloid mit schwachem Goldschimmer. Es war während der Dialyse ganz wenig violettstichig geworden, ließ sich glatt durch Papier gießen und auch ziemlich weit eindampfen, ohne Zersetzung zu erleiden und hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure einen violetten, glasartigen Rückstand, der sich gegen heißes Wasser als vollkommen reversibel erwies und ein blaustichig rotes Hydrosol zurücklieferte. Aus ihm schieden verdünnte Säuren, nachdem sie zunächst Farbenveränderung nach Blau bewirkt hatten, Flocken aus, die sich zunächst wiederum als reversibel erwiesen, mit der Zeit diese Eigenschaft aber einbüßten. Durch verdünnte Laugen wurde die Durchsichtsfarbe nicht verändert und die Ausflockung stark gehemmt.

Versuch Nr. 535. — Das Gemisch von 50 ccm Stärkelösung 1:1000 und 25 ccm Goldchloridlösung 1:1000 verwandelte sich bei halbstündigem Kochen in ein tiefblaues Hydrosol mit starkem Goldschimmer. Es war nach der Dialyse unverändert, hatte aber geringe Mengen von blauen, durch Wasser reversible Flocken ausgeschieden, und ließ sich durch Eindampfen nur verhältnismäßig wenig konzentrieren. Das Filtrat des Dialysatorinhalts wurde im Vakuumexsikkator eingedunstet und lieferte einen blauen, glasartigen Rückstand mit rötlichem Oberflächenschimmer. Die Masse wurde von kaltem Wasser größtenteils, von heißem Wasser vollständig zu einem Kolloid aufgenommen, das in allen seinen Eigenschaften mit dem ursprünglichen System identisch war. Es wurde durch verdünnte Säuren ziemlich schnell zur Ausflockung gebracht, und auch hier waren die Niederschläge zuerst wieder reversibel, nach einiger Zeit aber vollkommen irreversibel. Verdünnte Laugen hemmten die Entstehung eines Bodensatzes und veränderten die Farbe allmählich nach Violett.

b) Stärkelösung bei Gegenwart von Alkali.

Im Anschlusse an die Versuche, die Carey Lea[1]) beschrieben und bei denen er Silbernitratlösung mit Dextrin bei Gegenwart von

[1]) Vgl. Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea (Dresden 1908).

Alkali reduziert hat, und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß auch L. Vanino[1]) bereits einige Versuche über die reduzierende Wirkung von Stärke auf Goldchloridlösung in Gegenwart von Alkali angestellt hatte[2]), haben wir die Umwandlungsgeschwindigkeit der Stärke in Zucker und Dextrin — nur um eine solche, durch Ionen begünstigte Umwandlung kann es sich ja bei diesen Reduktionserscheinungen handeln — zu beschleunigen und somit die reduzierende Wirkung des Schutzkolloids zu erhöhen gesucht.

Es handelt sich hier für uns um die vorläufige Mitteilung einiger weniger Versuche, mit der wir uns dieses Arbeitsgebiet zu reservieren wünschen. Alles, was wir bisher beobachtet haben, weist darauf hin, daß man erst viel experimentelles Material schaffen muß, ehe an eine umfassende Erklärung des Reaktionsmechanismus gedacht werden kann.

Soviel wir vorläufig sagen können, fördern Spuren von verdünnten Säuren die Hydrosolbildung nicht. Ein einziger Tropfen von verdünnter Lauge dagegen genügt, um die Reaktion erheblich zu beschleunigen.

Mengt man z. B. Silbernitratlösung — n/10 oder 1 : 1000 — mit dem gleichen oder einem größeren Volumen Stärkelösung — 1 : 100 oder 1 : 1000 — so tritt beim Kochen unter Rückfluß allerhöchstens schwache Gelbfärbung auf. Setzt man nun einen einzigen Tropfen verdünnter Natronlauge — etwa 1 : 1000 — hinzu, so nimmt die Lösung augenblicklich eine dunkelbraune Farbe an. Zweifellos — ein exakter Beweis dafür ist uns aber bisher noch nicht gelungen — bildet sich zunächst ein Stärkesilberoxydsol. Bei weiterem Kochen aber verändert sich die Flüssigkeit in der Durchsicht sehr schnell und nach einer 1/2 Stunde liegen kolloide Systeme vor, die in Aussehen und Eigenschaften mit den in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Stärkesilbersolen vollkommen identisch zu sein scheinen.

Stellt man den gleichen Versuch mit Goldchloridlösung an, so tritt zwar die Reaktion nicht wie beim Silber augenblicklich ein, doch wird auch hier die Hydrosolbildung ganz wesentlich beschleunigt. Zuerst bildet sich eine violette Flüssigkeit, die sich beim weiteren Kochen in ein schön rotes Kolloid von verhältnismäßig großer Haltbarkeit verwandelt[3]).

[1]) L. Vanino, l. c.

[2]) Vgl. Tabelle XIII und XIV.

[3]) Nimmt man die gleiche Reaktion in Gegenwart geringer Spuren von verdünnten Säuren vor, so ist eine Beschleunigung des Vorganges nicht zu bemerken. Statt des roten Kolloids liegt schließlich ein blaues vor, das starken Goldschimmer besitzt und nicht von großer Haltbarkeit ist.

V. Verwendung der auf andere Weise bereiteten Stärkelösungen.

Die Wirkung der auf andere Weise bereiteten Stärkelösungen wurde in Stichproben untersucht. Wir können uns mit der Beschreibung dieser Versuche ganz kurz fassen, da alle Erscheinungen, die wir an der bei 100° dargestellten Flüssigkeit beobachteten, hier in ganz gleichem Sinne wieder konstatiert wurden. Allgemein muß gesagt werden, daß die unter Druck bei 120° hergestellte Lösung die klarsten blauen und roten Stärkegoldsole lieferte, die dadurch ausgezeichnet waren, daß ihre freiwillige Ausflockung erst nach etwas längerer Zeit und in geringerem Maße eintrat, so daß die Verwendung dieser Lösung die größten Vorteile bietet. Die bei Gegenwart einer Lösung von nach J. Wolff und A. Fernbach[2]) gereinigter Stärke erzeugten Stärkegoldsole zeichneten sich — der Hauptvorteil einer solchen Stärke iegt ja in dem geringeren Elektrolytgehalte — hauptsächlich durch größere Klarheit im frisch bereiteten Zustande aus, doch tritt — und hierin liegt der große Nachteil der elektrolytarmen Stärke — die freiwillige Ausflockung der Kolloide schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit ein.

VI. Ausfällbarkeit des Stärkegoldsols durch Alkohol.

Bei der Untersuchung der Ausfällbarkeit unserer Stärkegoldsole durch Alkohol ergab sich eine vollkommene Analogie mit dem Verhalten der Stärkesilbersole: Die Menge des ausgeflockten Bodensatzes, der das feste, also vollkommen reversible Kolloid darstellt, nimmt mit steigender Stärkekonzentration zu, so daß also auch hier die Abhängigkeit der Eigenschaften des geschützten Metallsols von denjenigen des Schutzkolloids deutlich zutage tritt. Die größte Löslichkeit in kaltem Wasser zeigte dasjenige feste Hydrosol, welches aus einem mittels bei 120° unter Druck bereiteter Stärkelösung gewonnenen Stärkegoldsol durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden worden war.

* * *

Die vorliegende Untersuchung wird noch nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Stuttgart, im Juli 1913.

[2]) J. Wolff u. A. Fernbach, l. c.



Der Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf suspensoide Hydrosole.

Von H. R. Kruyt und C. F. van Duin (Utrecht).

(Eingegangen am 6. November 1913)

1. Das Thema.

Ein suspensoides Hydrosol ist ein System, in dem ein gewöhnlich fester Stoff in einem wässerigen Medium in hohem Grade dispergiert ist. Die Hardy-Bredig-Freundlich'sche Theorie erklärt die Tatsache, daß diese festen Teilchen sich unter dem Einfluß der Oberflächenspannung nicht spontan zu Phasen größerer Dimension vereinigen. Es sind nämlich an der Oberfläche der Teilchen Ionen in nichtäquivalenten Mengen adsorbiert; infolgedessen haben sie eine Ladung, die bewirkt: 1. daß die Grenzflächenspannung erniedrigt wird und 2. daß die Teilchen sich abstoßen. Setzt man dem System aber einen Elektrolyten zu, um Ausflocken hervorzurufen, so wird derselbe von den Teilchen adsorbiert. Die Ionen, deren Ladung ein der der Teilchen entgegengesetztes Vorzeichen hat, führen örtlich eine Neutralisation herbei und heben infolgedessen die relative Stabilität des suspensoiden Hydrosols auf.

Da also die Stabilität der Suspensoide und deren Ausflockung völlig von Adsorptionsvorgängen beherrscht werden, und adsorbierte Stoffe sich gewöhnlich von anderen adsorbierbaren Stoffen verdrängen lassen, schien es wichtig, den Einfluß, den kapillaraktive Substanzen auf den Ausflockungsvorgang ausüben, näher zu studieren. Bei einer Untersuchung des einen von uns[1]) hatte sich gezeigt, daß kapillaraktive Stoffe tatsächlich eine bedeutende Aenderung des Flockungswertes des $BaCl_2$ herbeiführen, wenn man sie einem As_2S_3-Sol zusetzt. Man erhielt dabei den Eindruck, daß die Resultate sich vollkommen den Schlußfolgerungen anschließen, zu denen die genannte Theorie

---

[1]) H. R. Kruyt, Versl. Akad. v. Wet. Amsterdam, 22. März 1913.

für die betreffenden Verhältnisse führt, und zwar, wenn man für den Verlauf des Verdrängungsvorganges die einfachsten Annahmen machte. Es wurde damals indes darauf hingewiesen, daß neues experimentelles Belegmaterial, das auch andere Suspensoide sowie andere ausflockende Elektrolyte umfaßte, erforderlich wäre, um zu bestimmteren Vorstellungen gelangen zu können. Die hier beschriebenen Versuche wurden von diesem Standpunkte ausgeführt.

2. Literatur.

Es liegen nur wenige Literaturangaben vor über den Einfluß, den Nichtelektrolyte, die selbst kolloide Systeme zu bilden nicht imstande sind, auf Suspensoide ausüben. Meist hat man untersucht, ob derartige Stoffe eine unmittelbare ausflockende Wirkung ausüben; gewöhnlich wurde dann gefunden, daß diese Eigenschaft bloß den Elektrolyten zukommt. So weist z. B. G. Bodländer[1]) darauf hin, daß die Sedimentation des Kaolins von Elektrolyten stark beschleunigt wird, „dagegen sind die Nichtleiter wirkungslos". Dieser Schluß wurde von G. Quincke[2]) nicht bestätigt. Es sagt betreffs der Kaolinsuspensionen folgendes: „Elektrolyte und Nichtleiter der Elektrizität können klärend auf Trübungen wirken." So wirken z. B. Chloroform bzw. Schwefelkohlenstoff in einem bestimmten Falle stärker klärend als HCl (vgl. S. 78 seiner zitierten Arbeit). Ferner teilt J. Billiter[3]) von einem von ihm untersuchten Platinsol mit, daß es durch Alkoholzusatz entladen, ja sogar umgeladen wird, während der hierbei überschrittene isoelektrische Punkt nicht durch eine Instabilität des Sols charakterisiert war. Einen Fall, in dem Ausflocken durch Alkoholzusatz beobachtet wurde, beschreibt O. Lehmann[4]); hierzu ist indes zu bemerken, daß man in der von ihm als kolloides System benutzten Tusche des Handels kein reines Kohlensuspensoid zu erblicken hat, da dieselbe stets gewisse Schutzkolloide (arabischen Gummi z. B.) enthält. Werden letztere durch den Alkohol koaguliert, so tritt das Ausflocken der Kohle als Sekundärerscheinung auf.

H. Freundlich[5]) fand bei einer Reihe organischer Stoffe (unter welchen sich auch das Phenol befand, eine Substanz, die in der

---

1) G. Bodländer, Göttinger Nachr. 1893, 267.
2) G. Quincke, Drude's Ann. 7, 57 (1902).
3) J. Billiter, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 312 (1903).
4) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 157 (1894).
5) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 129 (1903).

nachstehend beschriebenen Untersuchung vielfach benutzt wurde), daß sie „im großen Ueberschuß, selbst bei tagelanger Einwirkung, keinen Einfluß auf die Beständigkeit des Arsensulfidsols ausübten", d. h., daß dieselben nicht unmittelbar ausflockend wirkten.

Wo. Ostwald[1]) hat schon die Bemerkung gemacht, daß ein zugesetzter Stoff doch nicht ganz ohne Einfluß sein kann. Ein derartiger Stoff wird im allgemeinen die Dielektrizitätskonstante des Mediums ändern; die Ladung der Teilchen ist eine Funktion dieser Größe und die Stabilität ist wiederum eine Funktion der Ladung. So erklärt er die Tatsache, daß ein Silberhydrosol von Propylalkohol gefällt wird.

L. Cassuto[2]) glaubt denn auch, „daß im allgemeinen der Zusatz einer Flüssigkeit zu einem Dispersionsmittel, welche die Dielektrizitätskonstante desselben erniedrigt, als ein Faktor der Koagulation, hingegen der Zusatz einer solchen, welche dieselbe erhöht, als ein Stabilitätsfaktor angesehen werden kann". Wir kommen darauf weiter unten (S. 297) zurück.

Während die obengenannten Untersuchungen sämtlich qualitativer Art sind, fanden wir nur eine quantitative, die ungefähr nach der nämlichen Methode ausgeführt wurde, wie die, deren wir uns im nachstehenden bedienten. J. C. Blake[3]) fand, daß die Alaunkonzentration, die erforderlich ist, um den Farbenumschlag bei einem Goldsol hervorzurufen, durch Zusatz von Aether erhöht wird. Während die erforderliche Konzentration des $KAl(SO_4)_2$ (ausgedrückt in $\frac{\text{Grammolekeln}}{3}$ pro Liter) für das Sol, welches im Zusammenhang mit seiner Darstellungsart eine Spur Aether enthielt, 0,000 35 betrug, stieg dieser Wert für ein mit Aether gesättigtes Sol auf 0,001 51.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß zugesetzter Stoffe, die weder Elektrolyte noch Kolloide sind, auf Suspensoide sind uns nicht bekannt geworden.

3. Ausflockungsversuche mit Arsensulfidsol.

Das As_2S_3-Sol wurde nach dem gebräuchlichen Verfahren dargestellt. Eine Lösung, die etwa 10 g As_2O_3 (Kahlbaum) pro Liter enthielt, ließen wir aus einem Scheidetrichter in Wasser aus-

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1909), 471.
[2]) L. Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie (Dresden-Leipzig 1913), 152.
[3]) J. C. Blake, Amer. Journ. of Sc. [4] 16, 439 (1903).

tropfen, durch welches ein H_2S-Strom geleitet wurde. Das Gas strömte zur Reinigung durch drei Gaswaschflaschen, die Wasser enthielten, schließlich durch eine verdünnte Kalihydratlösung. Nachdem die As_2O_3-Lösung eingetropft war, wurde noch während einer halben Stunde H_2S durchgeleitet. Das überschüssige H_2S wurde sodann durch Einleiten von reinem Wasserstoff entfernt. Der Wasserstoff war zuvor durch Lösungen von $KMnO_4$, $HgCl_2$ sowie durch Wasser geleitet.

Die betreffenden Elektrolytlösungen wurden durch Einwägen der reinen Stoffe (Kahlbaum) und Auflösen in Wasser hergestellt.

Die benutzten organischen Stoffe, die der Präparatensammlung des hiesigen organischchemischen Universitätslaboratoriums entstammten, wurden uns von Herrn Prof. P. van Romburgh freundlichst zur Verfügung gestellt; auch an dieser Stelle möchten wir ihm dafür unseren besten Dank abstatten.

Eine gewisse Menge des betreffenden Präparats unterwarfen wir nach dem Trocknen der fraktionierten Destillation. Auch hier wurde die Konzentration der Lösungen durch Einwägen bestimmter Mengen festgelegt. Bei den Phenollösungen ermittelten wir den Gehalt durch Titrieren nach dem Koppeschaar'schen[1]) Verfahren.

Die Versuchstechnik gestaltete sich folgenderweise: In jedes einer Serie von hohen Bechergläsern aus Jenaglas, die sorgfältigst entfettet und ausgedämpft waren, gaben wir 10 ccm des Sols, sodann 5 ccm der betreffenden Lösung organischer Substanz (bzw. 5 ccm Wasser, wenn es sich um die Bestimmung des Grenzwertes des reinen Hydrosols handelte; wir werden dem so ermittelten Flockungswert den Namen „Wasserzahl" beilegen), sowie 1 ccm der Elektrolytlösung.

Die Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration stellten wir her, indem wir zu 5 ccm einer Standardlösung aus einer Bürette die berechnete Menge Wasser zusetzten.

Während der ganzen Untersuchung wurden stets dieselben Pipetten von 10, 5 bzw. 1 ccm benutzt; infolgedessen sind unsere Resultate unabhängig von eventuell vorhandenen Fehlern der Meßinstrumente[2]).

---

[1]) W. F. Koppeschaar, Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 233 (1876).

[2]) Obwohl unsere Pipetten die von Stas beschriebenen Ausflußkapillaren hatten, ergab es sich als unumgänglich, die Flüssigkeiten an der Wand der Bechergläser ausfließen zu lassen. Läßt man die Flüssigkeit „frei" auslaufen, so entstehen sofort gewisse Unregelmäßigkeiten, die bei der von uns befolgten Arbeitsweise niemals vorkommen. Nicht nur traten Unterschiede ein gegen die Resultate, die man bei einer anderen Art und Weise des Vorgehens findet —

Zwischen den Zeitpunkten, in denen die organische Substanz bzw. der Elektrolyt zugesetzt wurden, verliefen stets wenigstens 20 Minuten. Diese Zeit ist nötig, um das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen. Nach dem Zusatze des Elektrolyten wurde stets in bestimmter, gleichmäßiger Weise umgeschüttelt. Sodann überließ man die Lösung während zwei Stunden sich selbst und schüttelte sie wieder in gleicher Weise um. Nunmehr wurde festgestellt, ob die Lösungen klar bzw. trübe waren und ermittelte man in dieser Weise die Grenzen, innerhalb derer der Flockungswert liegt.

Die „Wasserzahlen" wurden jede zwei Tage ermittelt. Es ergab sich, daß dieselben sich nur selten um mehr als eine Einheit der letzten mitgeteilten Dezimale änderten. Die Unterschiede, welche die Grenzwerte bei derselben Lösung unter sich aufweisen, betragen höchstens 2 Proz. des gefundenen Flockungswertes, wie sich bei zahlreichen Doppelbestimmungen herausstellte.

In den Tabellen I—IX sind die Namen der benutzten Elektrolyte (links) sowie der der zugesetzten organischen Substanz (rechts) aufgeführt. Sämtliche Konzentrationen sind Endkonzentrationen; dieselben sind ausgedrückt in Millimolen pro Liter. Die Grenzwerte der letzten Spalte sind Vergleichszahlen, wobei die „Wasserzahl" gleich 1,00 gesetzt wurde.

Arsentrisulfidsol.

Alkohol-Konzentration	Flockungswert Wasser	Flockungswert Gemisch	Vergleichswert

Tabelle I

KCl		Isoamylalkohol	
44	53½	48	0,90
66	53½	46	0,86
88	53½	42	0,79

Tabelle II

KCl		Phenol	
25	56	49	0,88
99	56	41	0,73
174	56	39	0,70
249	56	37	0,66

dies wäre ja vollkommen verständlich — aber es war nicht möglich, in dem betreffenden Falle scharfe Resultate zu erhalten.

Alkohol-Konzentration	Flockungswert Wasser	Flockungswert Gemisch	Vergleichswert
Tabelle III			
$BaCl_2$		Isoamylalkohol	
66	1,08	1,16	1,07
78	1,07	1,32	1,23
92	1,07	1,38	1,29
Tabelle IV			
$BaCl_2$		Phenol	
61,5	0,99	1,12	1,13
123	0,93	1,16	1,25
184	1,01	1,33	1,32
246	0,93	1,28	1,38
Tabelle V			
$BaCl_2$		Isobutylalkohol	
101	0,87	0,96	1,10
201	0,87	1,02	1,17
302	0,87	1,13	1,30
Tabelle VI			
$BaCl_2$		Propylalkohol	
197	0,92	1,06	1,15
393	0,92	1,14	1,24
787	0,92	1,30	1,41
Tabelle VII			
$BaCl_2$		Aethylalkohol	
1560	0,87	0,97	1,12
Tabelle VIII			
$AlK(SO_4)_2$		Isoamylalkohol	
43	0,203	0,185	0,91
64	0,203	0,180	0,89
85	0,203	0,177	0,87
Tabelle IX			
$AlK(SO_4)_2$		Phenol	
25	0,183	0,176	0,96
99	0,183	0,167	0,91
174	0,183	0,165	0,90
249	0,185	0,159	0,86

Tabelle X

Elektrolyt	Isoamylalkohol				Phenol			
	Flockungswert in reinem Wasser	Konzentration Alkohol	Flockungswert	Vergleichswert	Flockungswert in reinem Wasser	Konzentration Phenol	Flockungswert	Vergleichswert
KCl	53½	88	42	**0,79**	56	99	41	**0,73**
NaCl	69	85	51	**0,74**	69	83	49	**0,71**
KNO_3	62	85	48	**0,77**	62	83	46	**0,74**
$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	78	85	56	**0,72**	78	83	56	**0,72**
$BaCl_2$	1,07	92	1,38	**1,29**	0,99	61,5	1,12	**1,13**
$MgSO_4$	1,16	85	1,39	**1,20**	1,16	83	1,35	**1,16**
$ZnSO_4$	1,12	85	1,40	**1,25**	1,12	83	1,34	**1,20**
$AlK(SO_4)_2$	0,203	85	0,177	**0,87**	0,183	99	0,167	**0,92**
$\frac{1}{2} Ce_2(SO_4)_3$	0,166	85	0,149	**0,90**	0,166	83	0,152	**0,92**
$Th(NO_3)_4$	0,147	85	0,152	**1,03**	0,147	83	0,152	**1,03**
p-Chloranilinchlorid	2,18	85	1,93	**0,89**	2,18	83	2,02	**0,93**
Benzidinnitrat	0,200	85	0,195	**0,98**	0,200	83	0,180	**0,90**

Aus diesen Tabellen ziehen wir den Schluß, daß beim Zusatz der genannten organischen Substanzen der Grenzwert für ein- bzw. dreiwertige Elektrolyte erniedrigt, der für zweiwertige dagegen erhöht wird. Es wäre nun möglich, daß wir hier einer zufälligen Erscheinung gegenüberständen, daß andere Ionen nicht in gleicher Weise beeinflußt würden, daß schließlich die verschiedenartige Wirkung auf Rechnung der kombinierten Anionen zu setzen wäre. Es wurden deshalb neue Versuche angesetzt, wobei eine größere Zahl verschiedener Elektrolyte in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde. Als organische Substanzen wählten wir Amylalkohol und Phenol. Dieselben wurden in allen Versuchen in ungefähr derselben Konzentration benutzt. Zur bequemeren Uebersicht sind die zugehörigen Werte aus den Tabellen I—IX auch in Tabelle X eingesetzt worden.

Außerdem sind im Zusammenhang mit etwaigen Erklärungsmöglichkeiten zwei Elektrolyte mit organischem Kation studiert worden. Tabelle X zeigt aufs deutlichste, daß die Resultate unserer ersten Versuchsreihe tatsächlich typisch sind für die Valenz der Ionen.

Der Einfluß der zugesetzten organischen Stoffe ist derart, daß der Grenzwert eines Arsensulfidsols für ein- bzw. dreiwertige anorganische Kationen erniedrigt, derjenige für zwei- bzw. vierwertige erhöht wird.

Die Grenzwerte des organischen ein- bzw. zweiwertigen Kations werden beide erniedrigt.

Zu Tabelle X möchten wir noch folgendes bemerken: Infolge der großen Anzahl von Ausflockungsversuchen war es nicht möglich, dieselben mit Mengen, die derselben Vorratsflasche entstammten, auszuführen. Die Zahlen, die sich auf die Grenzwerte beziehen, sind deshalb unter sich nicht vergleichbar. Es wurde davon abgesehen, jedesmal eine Bestimmung auszuführen unter Heranziehung eines Vergleichselektrolyten. Ueberlegt man, daß in den hier mitgeteilten Versuchen etwa tausend Ausflockungsversuche angestellt werden mußten, so liegt es auf der Hand, daß wir von einer Erweiterung der Versuchsreihen, die uns ja keinen genaueren Einblick in den Tatbestand hätte gewähren können, abzusehen uns berechtigt glaubten. Nur betreffs der organischen Kationen haben wir eine Ausnahme gemacht. Die in unserer Tabelle wiedergegebenen Bestimmungen mit jenen Stoffen wurden alle mit demselben Sol ausgeführt; die

Flockungszahl für $BaCl_2$ bei diesem Sol lieferte die Zahl 0,76 in Mol pro Liter[1]).

Die Tatsache, daß die Versuche, die mit aufs neue dargestellten Mengen desselben Sols angestellt wurden, in guter Uebereinstimmung mit den vorangegangenen Messungen waren, spricht für die Sicherheit der erhaltenen Resultate, und zwar um so mehr, als wir immer dafür sorgten, daß bei demselben Sol eine Bestimmung mit einem zweiwertigen und einem dreiwertigen Ion (bzw. mit einem einwertigen und einem zweiwertigen usw.) zur Ausführung gelangten. In dieser Weise ist es als vollkommen ausgeschlossen zu betrachten, daß die gefundenen Unterschiede in jenen Serien auf Rechnung der Vorgeschichte des betreffenden Sols zu setzen sind. Wir dürfen wohl sagen, daß wir die Versuchsbedingungen stets so abgeändert haben, daß jede spezielle Fehlerquelle an den Tag getreten wäre. Dennoch ergab sich, daß die oben in Sperrdruck mitgeteilte Regel in keinem einzigen Fall eine Ausnahme zeigte.

Was nun die Versuche mit $Th(NO_3)_4$ und Benzidinnitrat betrifft, so sei betont, daß wir dieselben auf Grund der vorhandenen geringen Differenzen wiederholt und sie mit absolut gleichförmigen und zu gleicher Zeit ausgeführten Blankobestimmungen verglichen haben. Die angegebene Differenz (Steigung bzw. Erniedrigung) stellte sich dabei als eine tatsächlich vorhandene heraus; sie übertrifft die möglichen Versuchsfehler bei weitem. Die $Th(NO_3)_4$-Lösung wurde durch Abwägen der Substanz und Auflösen in Wasser hergestellt, nachdem der Gehalt an ThO_2 des $Th(NO_3)_4$-Präparats durch Glühen ermittelt worden war.

Schließlich möchten wir betonen, daß wir uns davon überzeugen wollten, daß es sich bei diesen ziemlich komplizierten Systemen tatsächlich um normale regelmäßige Fällungsreihen handelt. Die Möglichkeit lag ja vor, daß wir bei den binären Elektrolyten Flockungserscheinungen in einer unteren, bei den ternären solche in einer oberen Fällungszone gemessen hätten. Wir haben deshalb eine größere Versuchsreihe mit Isoamylalkohol (85 Millimol pro Liter) und

---

[1]) Freundlich fand [Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 402 (1910)] als Flockungswert für p-Chloranilinchlorid 2,2; er gibt aber keinen Vergleichswert für einen anorganischen Elektrolyten an. Wir fanden 2,18. Das Verhältnis zwischen den Flockungswerten des p-Chloranilinchlorids und Benzidinnitrats sind nach Tabelle 81 von Freundlich's „Kapillarchemie" $\frac{1,08}{0,087} = 12,4$. Wir finden $\frac{2,18}{0,200} = 10,9$. Die Uebereinstimmung ist befriedigend.

$BaCl_2$ bis zu einer Konzentration von 4,03 Millimol pro Liter ausgeführt. Die Konzentrationsdifferenz der Elektrolyte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gläsern betrug etwa 0,20 Millimol pro Liter. Es stellte sich indes heraus, daß die Fällungserscheinung eine vollständig regelmäßige war.

4. Adsorptionserscheinungen.

Im Zusammenhang mit dem in § 1 erörterten Problem und mit dem soeben Mitgeteilten, erhebt sich nunmehr die Frage, welcher Reihenfolge die verschiedenen organischen Substanzen sich einordnen lassen, wenn man ihre Adsorbierbarkeit ins Auge faßt. Für die aliphatischen Alkohole fällt diese Reihenfolge wohl mit derjenigen der Oberflächenspannung (Flüssigkeit — Dampf) ihrer Lösungen zusammen. Die betreffenden Werte für Aethyl, Propyl und Isobutylalkohol lassen sich einer Abhandlung von J. Traube[1]) entnehmen. In Fig. 1 sind dieselben graphisch dargestellt. Wir haben dabei auch die Kurve für Phenol und Isoamylalkohol eingetragen, wie wir dieselbe mittels des Stalagmometers bestimmt haben.

Da nun aber aromatische Substanzen in besonders starkem Maße adsorbiert werden, so lehrt diese Kurve selbst uns nichts Näheres über das Maß der Adsorption des Phenols. Aus diesem Grunde haben wir spezielle Adsorptionsbestimmungen mit Kohle ausgeführt (E. Merck's mit Säure gereinigte Blutkohle). Diese Bestimmungen gestalten sich für Phenol sehr einfach, da das bereits genannte Koppeschaar'sche Verfahren uns in Stand setzt, das Phenol quantitativ zu bestimmen.

Bei diesen Versuchen wurde 100 ccm der Lösung in einer gut schließenden Stöpselflasche mit etwa 4 g Kohle zusammengebracht. Dieselbe war in einem Röhrchen abgewogen, das mit einem Kautschukpfropfen verschlossen war. Während etwa 30 Minuten wurde das Ganze von Zeit zu Zeit geschüttelt; sodann entnahmen wir der Lösung mit einer Pipette eine gewisse Menge und zentrifugierten dieselbe während 20 bis 30 Minuten. Von der klaren Lösung wurde nunmehr ein Teil mittels einer Pipette in einen Meßkolben gebracht, und auf eine für die Titration geeignete Konzentration verdünnt. Speziell dazu angestellte Versuche ergaben, daß eine längere Adsorp-

[1]) J. Traube, Liebig's Ann. d. Chemie **265**, 27 (1891).

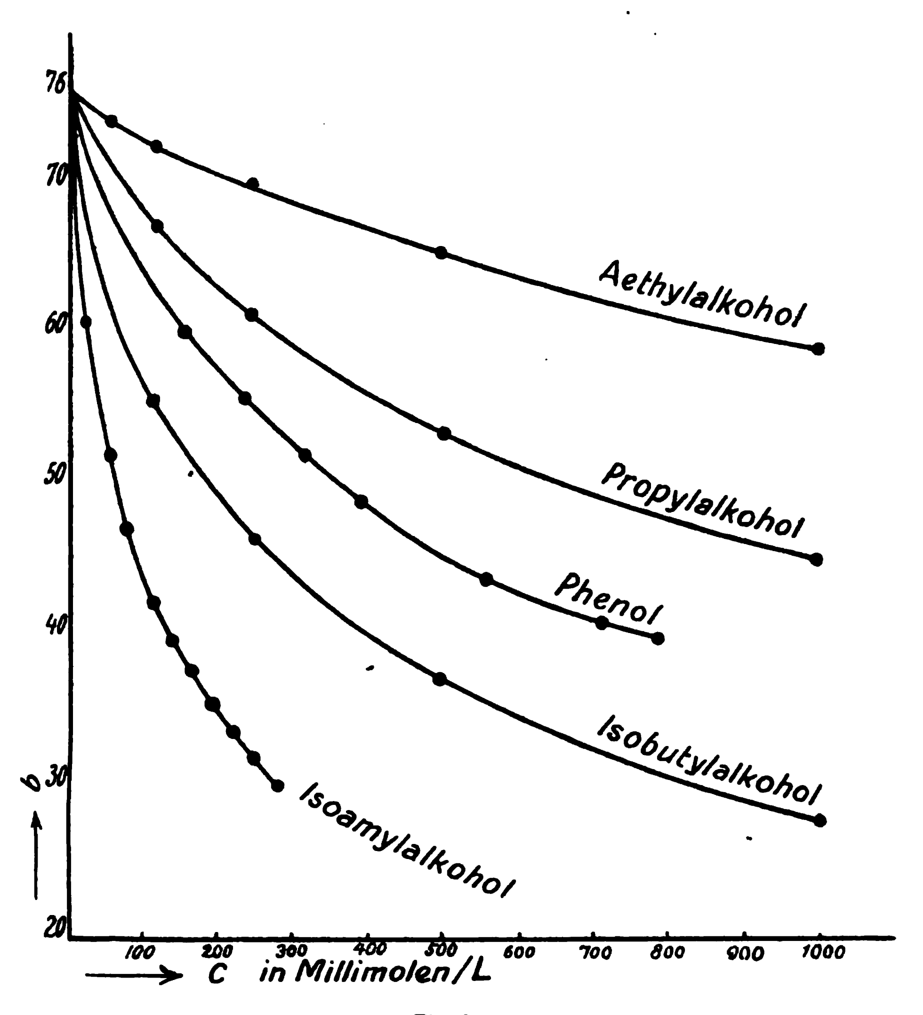


Fig. 1

tionsdauer bzw. lange fortgesetztes Zentrifugieren ohne Einfluß auf die Ergebnisse waren.

Tabelle XI enthält unsere Versuchsdaten.

In Fig. 2 ist $\log \frac{x}{m}$ als Funktion von log c (vgl. Tabelle XI) durch Kreuze wiedergegeben. Die Punkte liegen nahezu auf einer geraden Linie. Die nach der Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{1/n}$$

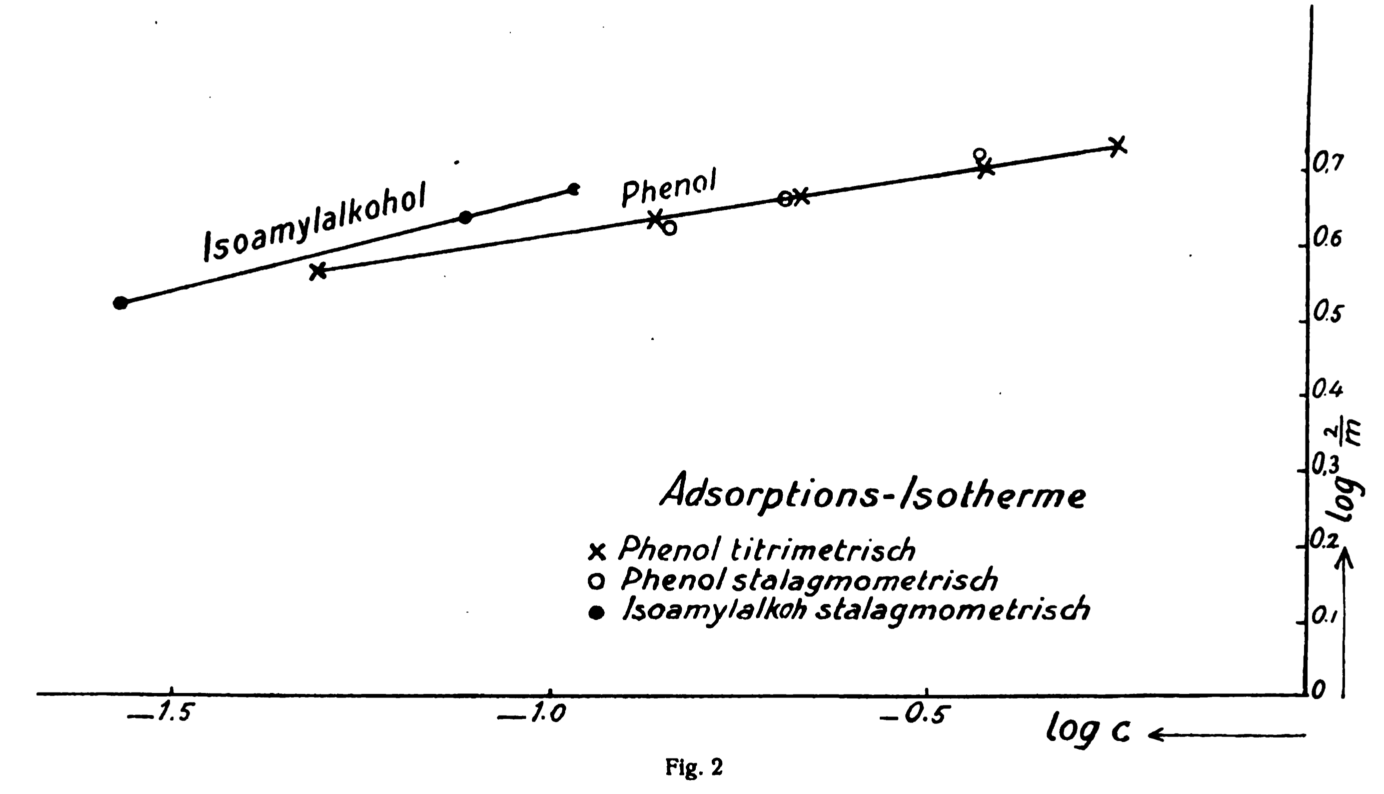

Isoamylalkohol
Phenol
Adsorptions-Isotherme
× Phenol titrimetrisch
o Phenol stalagmometrisch
● Isoamylalkoh stalagmometrisch
—1.5
—1.0
—0.5
log c
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
log x/m

Fig. 2

berechneten Werte werden somit voraussichtlich nur wenig von den experimentell bestimmten abweichen.

Tabelle XI
Titrimetrisch bestimmte Adsorptionsisotherme des Phenols.

m Kohlemenge in g	Anfangskonzentration Mol im Liter	c Gleichgewichtskonzentration Mol im Liter	x Adsorbierte Menge in Millimol	$\log c + 2$	$\log \frac{x}{m}$	$\log \frac{x}{m}$ berechnet
4,319	0,7876	0,5584	22,92	1,7470	0,7248	0,726
4,245	0,5907	0,3762	21,45	1,5754	0,7034	0,699
3,937	0,3938	0,2128	18,10	1,3280	0,6625	0,660
4,148	0,3150	0,1385	17,65	1,1415	0,6289	0,631
4,091	0,1969	0,0486	14,83	0,6866	0,5593	0,560

In der letzten Kolumne der Tabelle XI sind die Werte von $\log \frac{x}{m}$ für $\alpha = 5{,}83$ und $\frac{1}{n} = 0{,}157$ zusammengestellt.

Tabelle XII
Oberflächenspannung von Phenollösungen bei 20°.

Konzentration in Millimolen pro Liter	Tropfenzahl	Mittel	σ
0	49, 49, 49	49	76,0
79	$55^1/_8$, $55^1/_8$, $55^1/_8$	$55^1/_8$	67,6
158	62, 62, 62	62	60,1
236	$66^3/_4$, $66^7/_8$	$66^7/_8$	55,7
315	$71^3/_4$, 72, $71^7/_8$	$71^7/_8$	51,8
394	$75^3/_4$, 76, $75^5/_8$, $75^5/_8$	$75^7/_8$	49,1
473	83, $83^1/_2$, $83^3/_4$, 83	83,3	44,7
551	85, 85, 85	85	43,8
630	88, 88, $88^1/_2$, 88	$88^1/_8$	42,25
709	91, 91, 91	91	40,9
788	$92^1/_2$, 93, 93	$92^5/_6$	40,1
0	49	49	

Sodann wurde die Adsorptionsisotherme des Isoamylalkohols festgelegt. Da eine chemische Methode zur Isoamylalkoholbestimmung

nicht existiert, verfuhren wir folgenderweise: es wurde auf stalagmometrischem Wege die Oberflächenspannung einer Reihe von Lösungen bekannter, aber verschiedener Konzentration ermittelt. Nach dem Messen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit nach stattgehabter Adsorption ließ sich dann ihre Konzentration durch Interpolation ermitteln.

Zur näheren Kontrolle des beschriebenen Verfahrens bestimmten wir drei Punkte der Adsorptionsisotherme des Phenols, nachdem wir dieselben auf titrimetrischem Wege festgelegt hatten.

Tabelle XIII

Stalagmometrisch bestimmte Adsorptionsisotherme des Phenols.

Kohlemenge g	Anfangskonzentration Mol im Liter	Tropfenzahl nach der Adsorption	Mittel	c Gleichgewichtskonzentration Mol im Liter	Adsorbierte Menge Millimol	$\log c + 2$	$\log \frac{x}{m}$
4,245[1]	0,5907	75, 76, 75, 75 1/2, 76	75 1/2	0,368	22,27	1,5658	0,7199
3,937	0,3938	64 3/4, 65, 64 3/4, 64 3/4	64 3/4	0,205	18,88	1,3118	0,6609
4,091	0,1969	60, 61, 60 1/2	60 1/2	0,143	17,20	1,1553	0,6177

In der Tabelle XII sind die Messungen zur Bestimmung der σc-Kurve (σ stellt die Oberflächenspannung dar), in unserer Tabelle XIII die, welche sich auf die auf stalagmometrischem Wege ausgeführten Adsorptionsbestimmungen beziehen. Die Oberflächenspannung des Wassers ist gleich 76,0 gesetzt worden; die σc-Kurve wurde graphisch bereits in Fig. 1 dargestellt. Die Lösungen, die zum Festlegen der

[1]) Für diese Bestimmungen gelangten die nämlichen Flüssigkeiten zur Analyse als die, für welche in unserer Tabelle XI die titrimetrischen Analysen mitgeteilt wurden. Die zueinandergehörigen Bestimmungen findet man durch Vergleich der angegebenen Mengen Kohle.

σc-Kurve zur Verwendung kamen, werden dann während einiger Zeit in einem Thermostaten auf 20° gehalten; das Stalagmometer wurde mehrmals mit der betreffenden Flüssigkeit ausgespült. Nach Beendigung der Messungen wurde das Stalagmometer wiederum mit Wasser von 20° nachgeprüft, um festzustellen, daß es nicht verunreinigt war. Mit den Lösungen, die nach der Adsorption untersucht wurden, verfuhren wir in gleicher Weise. Auch diese wurden während längerer Zeit im Thermostaten bei 20° belassen; sodann verwendete man einen Teil derselben zum Ausspülen des Stalagmometers. Vor und nach dem Versuch, wurde stets die Wassertropfenzahl 49 kontrolliert.

Die Resultate der Adsorptionsmessungen sind in unserer Fig. 2 mittels Kreisen angegeben. Offenbar schließen dieselben sich vorzüglich bei den auf titrimetrischem Wege gefundenen Werten an. Ueberlegt man, daß die Aenderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration beim Isoamylalkohol noch größer ist als bei Phenol, und das Verfahren sich somit hier noch besser verwenden läßt, so dürfen wir wohl schließen, daß diese Methode sich vorzüglich zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme beim Isoamylalkohol eignet.

Da die zu Fig. 1 gehörende σc-Kurve von Traube nach einem anderen Verfahren ermittelt war, wurde zunächst wieder die σc-Kurve für Isoamylalkohol festgelegt. Die Tabellen XIV und XV enthalten die diesbezüglichen Versuchsdaten.

Tabelle XIV

Oberflächenspannung von Isoamylalkohollösungen bei 20°.

Konzentration in Millimolen pro Liter	Tropfenzahl				Mittel	σ
0		47 1/5,	47 1/5		47 1/5	76,0
281	119,	120,	119,	118	119	30,1
253	112,	112 1/2,	112 1/2		112,3	31,9
225	106 1/4,	106 1/2,	106		106 1/4	33,8
197	100 1/4,	101,	100 1/2		100,6	35,6
169	95,	94 1/2			94 3/4	37,8
0		47 1/5				
140 1/2	90 1/8,	90 1/8,	90 1/2		90 1/4	39,7
112 1/2	84 2/3,	84 2/3,	84 2/3		84 2/3	42,4
84,3	75 7/8,	76 1/8			76	47,2
56,2	69,	69,	69		69	52,0
28,1	59,	59			59	60,8
0		47 1/8				

Tabelle XV

Stalagmometrisch bestimmte Adsorptionsisotherme des Isoamylalkohols.

Kohlemenge g	Anfangskonzentration Mol im Liter	Tropfenzahl nach der Adsorption	Mittel	c Gleichgewichtskonzentration Mol im Liter	Adsorbierte Menge Millimol	log c + 2	$\log \frac{x}{m}$	$\log \frac{x}{m}$ berech.
3,700	0,281	$81^7/_8$, $81^7/_8$	$81^7/_8$	0,1075	17,35	1,0314	0,6711	0,670
3,476	0,226	75, 76, 75	$75^1/_3$	0,077	14,88	0,8865	0,6316	0,632
3,467	0,1405	$58^1/_4$, $58^1/_2$	$58^3/_8$	0,027	11,35	0,4314	0,5150	0,514

Die logarithmierte Adsorptionsisotherme ist in Fig. 2 (schwarze Punkte) dargestellt. Die Punkte liegen auf einer geraden Linie. Die Adsorptionsisotherme läßt sich somit wiederum darstellen mittels der Exponentialformel, und zwar mit

$$\alpha = 8{,}36, \quad \frac{1}{n} = 0{,}260.$$

Man vergleiche die mittels dieser Werte berechneten Zahlen in der letzten Zeile der Tabelle XV.

Aus unserer Fig. 2 ergibt sich gleichfalls, daß Isoamylalkohol in stärkerem Maße adsorbiert wird als Phenol, mit Ausnahme in den Lösungen sehr geringer Konzentration.

Es erschien uns nunmehr wichtig festzustellen, in welcher Weise der Isobutylalkohol adsorbiert wird. Bisher ist es uns indes noch nicht gelungen, diese Isotherme zu bestimmen; die Resultate waren sehr unregelmäßig. Das durch Fraktionieren des (stets unreinen) Handelsprodukts erhaltene Destillat ist offenbar nicht rein, und dies mag wohl der Grund sein, daß eine scharf definierte Adsorptionsisotherme sich nicht ermitteln läßt. Der eine von uns (van Duin) ist zur Zeit damit beschäftigt, ein Verfahren ausfindig zu machen, das uns in Stand setzt, die homologen Produkte, die das Handelspräparat offenbar noch enthält, auf chemischem Wege zu entfernen. Wir hoffen hierauf später zurückzukommen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Phenol rührte von Kahlbaum (synthetisch) her. Der benutzte Isoamylalkohol war eine konstant siedende Fraktion des Handelsproduktes.

Wir haben nunmehr auch die σc-Kurve des reinen Isoamylalkohols ermittelt. Wir haben uns denselben hergestellt mittels fraktionierter Kristallisation der Ba-Salze des sauren schwefelsauren Esters, des Handels-Isoamylalkohols nach L. Pasteur's[1]) Verfahren. Der reine Alkohol siedete bei 131,4^0 [(korrigiert) Barometerstand 760 mm auf 0^0 reduziert]. Derselbe war völlig optisch inaktiv.

Die σc-Kurve sowie die Adsorptionsisotherme zeigen nur einen geringen Unterschied gegen die entsprechenden Kurven des unreinen Isoamylalkohols, so daß die Verwendung des letzteren bei den Bestimmungen des Grenzwertes keinen nennenswerten Fehler herbeiführt. Wir hoffen hierauf später ausführlicher zurückzukommen.

Bei der Diskussion der in § 3 beschriebenen Versuche entsteht die Frage, ob der zugesetzte Elektrolyt einen meßbaren Einfluß auf die Adsorption der organischen Substanz ausübt, und umgekehrt, ob die organische Substanz einen meßbaren Einfluß auf die Adsorption des Elektrolyten hat. Besonders wichtig ist die Beantwortung dieser Fragen für den Fall der Konzentrationen, die etwa von der Ordnung der Grenzwerte sind.

Zunächst wurde untersucht, ob die obige Adsorptionsgleichung den Tatbestand noch beschreibt, wenn es sich um derartige Konzentrationen handelt. Dies ist nun tatsächlich der Fall. In unserer Tabelle XVI findet man diesen Kontrollversuch und die definitive Bestimmung. Außerdem werden noch einige Bestimmungen bei größerer KCl-Konzentration ausgeführt. Neben dem Werte, der für $\log \frac{x}{m}$ gefunden wurde, ist der Wert angegeben worden, der sich aus der logarithmischen Formel für den zugehörigen Wert von c ableiten läßt. Sie beschreibt also den Adsorptionsvorgang, falls KCl nicht zugegen war.

Aus Tabelle XVI läßt sich nicht der Schluß ziehen, daß Phenol durch KCl verdrängt wird. Im Gegenteil; während der Wasserphenolwert sowie derjenige für die verdünnte KCl-Lösung unter denjenigen liegen, die mittels der früher aufgestellten Formel berechnet sind, steigen die adsorbierten Mengen bis ein wenig unter bzw. über den berechneten Wert, falls es sich um KCl-Lösungen handelt, die

[1]) L. Pasteur, Liebig's Ann. d. Chemie **96**, 255 (1855). Vgl. auch W. Marckwald, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 1597 (1902).

stärker sind als 1.n. Der zugesetzte Elektrolyt (der am geringsten adsorbierte Stoff) verdrängt das Phenol (die am stärksten adsorbierte Substanz) also nicht merklich, ein Ergebnis, das sich nicht im Widerspruch befindet mit den bisher über den Verdrängungsvorgang bekannten Tatsachen[1].

Tabelle XVI

Adsorption von Phenol aus KCl-haltender Lösung, titrimetrisch bestimmt.

m Kohlemenge	Anfangskonzentration Mol im Liter		c Gleichgewichtskonzentration Mol im Liter	x Adsorbierte Menge	$\log c + 2$	$\log \frac{x}{m}$	$\log \frac{x}{m}$	Differenz
g	Phenol	KCl	Phenol	Millimol			berechn.	
3,376	0,1111	0	0,0131	9,80	0,1173	0,4648	0,470	—0,005
3,287	0,1111	0	0,0170	9,41	0,2304	0,4568	0,488	—0,031
3,535	0,1111	0,1025	0,0139	9,72	0,1430	0,4393	0,474	—0,035
3,322	0,1111	0,1025	0,0170	9,41	0,2304	0,4522	0,488	—0,036
3,309	0,1111	1,025	0,0135	9,76	0,1303	0,4697	0,473	—0,003
3,163	0,1111	1,742	0,0134	9,77	0,1271	0,4898	0,472	+0,018

Wird nun KCl von Phenol verdrängt? Bei der Untersuchung über diesen Punkt, mußten wir dem von Michaelis und Lachs[2] herrührenden Befunde Rechnung tragen, daß man bei derartigen Bestimmungen sowohl die Konzentration der K-Ionen wie die der Cl-Ionen jede für sich zu ermitteln hat, da dieselben verschieden stark adsorbiert werden. Die betreffenden Messungen haben wir mit großer Sorgfalt ausgeführt. Da die Resultate, wie dies bei fast allen Adsorptionsbestimmungen der Fall ist, als (geringe) Differenzen zwei großer Zahlenwerte herauskommen, wurde die genaueste Uebereinstimmung angestrebt.

Die Ausgangsflüssigkeiten wurden zu diesem Zwecke nach derselben Methode analysiert wie die Gleichgewichtsflüssigkeiten.

[1]) H. Freundlich und M. Masius, Gedenkboek van Bemmelen (Helder 1910), 88, bzw. Masius, Dissertation (Leipzig 1908). Michaëlis und Rona, Biochem. Zeitschr. 15, 196 (1909).

[2]) Michaelis und Lachs, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 1 u. 917 (1911)

Den Phenolbestimmungen kommt hier nur geringere Bedeutung zu. Da die Adsorption des anorganischen Stoffes einen geringen Wert hat, wurde eine größere Menge Kohle (etwa 7,5 g) benutzt. Die Gleichgewichtskonzentration des Phenols wurde infolgedessen eine so geringe, daß der Vergleich mit dem berechneten Werte eine enorme Extrapolation bedingte. Dementsprechend fanden wir, wie zu erwarten war, den experimentell bestimmten Wert weit unterhalb des berechneten. Die logarithmierte Adsorptionsisotherme weicht ja stets von der geraden Linie ab, indem sie ihre konkave Seite der log c-Achse zuwendet. Die Cl-Bestimmungen wurden nach J. Volhard ausgeführt, die K-Bestimmungen (als K_2SO_4) nach R. Fresenius (I § 68, S. 145 und 146 der 6. Auflage [1910]).

In unserer Tabelle XVII sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle XVII

Adsorptionsbestimmungen von Phenol, Kalium und Chlor. Titrimetrisch bzw. gravimetrisch.

		I	II	III	IV
Kohlemenge		7,524	7,523	7,524	7,524
Anfangskonzentration	Phenol	0		119,3	
	K	169,8; 170,1 Mittel 169,9	dieselbe Lösung als bei Vers. I	160,9; 161,2 Mittel 161,0	dieselbe Lösung als bei Vers. III
	Cl	169,9; 169,9 Mittel 169,9		160,9; 160,9 Mittel 160,9	
Gleichgewichtskonzentration	Phenol	0	0	1,03	1,03
	K	165,6; 166,0 Mittel 165,8	166,3; 166,9 Mittel 166,6	159,3; 159,3 Mittel 159,3	159,5; 159,9 Mittel 159,7
	Cl	163,3	165,5	157,6	158,1
Adsorbierte Menge	Phenol	0	0	11,83	11,83
	K	0,41	0,33	0,17	0,13
	Cl	0,66	0,44	0,32	0,28
		Mittel K 0,37, Cl 0,55		Mittel K 0,15, Cl 0,30	

Die nähere Erörterung der Ergebnisse verschieben wir bis § 8. An dieser Stelle werde nur darauf hingewiesen, daß der Vergleich zwischen den Mittelwerten von I und II (ohne Phenolzusatz) mit denen von III und IV (mit Phenolzusatz) auf ein Zurückdrängen der adsorbierten anorganischen Substanz hinweist. Die Differenz übersteigt die Versuchsfehler bei weitem. Die Aende-

rungen der adsorbierten Mengen, welche etwa 50 Proz. betragen, lassen sich schwerlich auf den etwa 4 Proz. betragenden Unterschied in der Gleichgewichtskonzentration der KCl zurückführen.

5. Weitere Untersuchungen am Arsentrisulfidsol.

a) Ultramikroskopisch. Beim Zusatz von Isoamylalkohol zum Hydrosol ändert sich das ultramikroskopische Bild nicht derart, daß ein Unterschied durch einfache Betrachtung desselben beobachtet werden kann. Das Sol in der bei den Flockungsversuchen verwendeten Konzentration eignet sich selbsverständlich nicht zur Beobachtung. Wir unterwarfen deshalb mehr verdünnte Sole der ultramikroskopischen Betrachtung. Weder die Farbe, noch die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung erlitt einen wahrnehmbaren Einfluß durch Zusatz des Alkohols.

b) Viskosimetrisch. Der Einfluß des Isoamylalkohols wurde sodann mittels eines Ostwald'schen Viskosimeters näher studiert. Tabelle XVIII enthält die Ergebnisse.

Tabelle XVIII

	Durchflußzeit 25° in Sekunden	$d_{4°}^{25°}$	η_{25}
Wasser	85 85 85		
Lösung mit 94 Millimol Isoamylalkohol im Liter . .	87 87 87		
As_2S_3-Sol	87 1/5 87 3/5 87 2/5 Mittel 87 2/5	1,0034	1,035
Dasselbe Sol mit 94 Millimol Isoamylalkohol im Liter .	89 4/5 89 2/5 89 3/5 Mittel 89 3/5	1,0021	1,060

Die Viskosität des Sols wird somit durch den Zusatz des Isoamylalkohols in derselben Weise geändert, wie die des Wassers unter den nämlichen Verhältnissen.

c) Kataphoretisch. Es erschien uns im Zusammenhang mit den bis dahin beobachteten Erscheinungen nicht unmöglich, daß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit des Sols durch Zusatz kapillaraktiver Stoffe eine Aenderung erfahren würde, und zwar in stärkerem Maße als der Viskositätsänderung des Mediums entspräche.

Wir haben deshalb einige Bestimmungen mit dem Burton'schen[1]) Apparat ausgeführt. Dabei stellte sich indes heraus, daß die Versuchsfehler (gemessen an blanko Parallelbestimmungen) etwa 15 Proz. betragen können. Geringe Unterschiede lassen sich somit nicht mit Sicherheit nachweisen. Einmal wies das reine Sol, dann wieder das mit 94 Millimol Isoamylalkohol pro Liter die größte Geschwindigkeit auf. Derartige Differenzen traten auch auf, wenn zwei Apparate, mit demselben Sol gefüllt, hintereinander in der städtischen Leitung (220 V.) eingeschaltet waren. Auch auf diesem Wege ließ sich somit kein näherer Aufschluß erhalten.

6. Ausflockungsversuche mit Eisenhydroxydsol.

Bei diesem Hydrosol haben wir uns darauf beschränkt zu untersuchen, ob der Einfluß, den Phenol bzw. Isoamylalkohol auf ein ein- bzw. zweiwertiges Anion ausübte, derart ist, daß dadurch der Grenzwert erhöht oder erniedrigt wird. Ferner gibt die Tabelle XIX an, welche der genannten organischen Substanzen den Grenzwert am stärksten beeinflußt.

Das verwendete Eisensol war aus $FeCl_3$ und $(NH_4)_2CO_3$ dargestellt worden; es wurde während einiger Tage auf einem Sterndialysator nach R. Zsigmondy und R. Heyer der Dialyse unterworfen. Völlig chlorfrei erhielten wir es nicht. Die organischen Substanzen wurden in Konzentrationen von etwa 80 Millimol pro Liter zugesetzt. Das Arbeitsverfahren war übrigens das nämliche wie das beim Arsensulfidsol beschriebene, nur wurden die Lösungen nach drei statt nach zwei Stunden beurteilt; sie wurden dann nicht vorher umgeschüttelt. Wir schlossen auf Ausflocken, sobald sich eine klare Schicht beobachten ließ.

Tabelle XIX
Einfluß des Isoamylalkohols und des Phenols auf die Flockungswerte des Eisenhydroxydsols.

Elektrolyt	Der Flockungsversuch wird vom Isoamylalkohol	Der Flockungsversuch wird vom Phenol
KCl	stark erniedrigt	schwach erniedrigt
K_2SO_4	erniedrigt	weniger erniedrigt

[1]) E. F. Burton, Phil. Mag. [6] 11, 425 und 12, 472 (1906); 17, 583 (1909).

Die Tabelle zeigt somit eine Erniedrigung des Grenzwertes sowohl für ein- wie für zweiwertige Anionen[1]).

7. Farbenumschlag des Goldsols.

Da J. C. Blake[2]) für Goldsol eine Erhöhung der Konzentration bei einem dreiwertigen Ion gefunden hatte, wenn er durch Zusatz eines kapillaraktiven Stoffes (Aether) den bekannten Farbwechsel desselben hervorrufen wollte, erscheint es uns von Interesse zu untersuchen, wie bei diesem Sol die hier beobachteten Verhältnisse liegen.

Das Goldsol wurde ganz nach der Vorschrift von H. Morawitz[3]) dargestellt, während auch die Art und Weise, in der die Erscheinung beobachtet wurde, seiner Versuchstechnik entsprach. Wir gaben in die Röhrchen 4 ccm des Sols, 2 ccm Lösung der organischen Substanz (bzw. Wasser bei der Bestimmung der Wasserzahlen) mit 1 ccm der Lösung des betreffenden Elektrolyten.

Als Wasserzahlen sind diejenigen Konzentrationen angegeben, die gerade hier nicht imstande waren, in fünf Minuten Blaufärbung hervorzurufen. Bei den definitiven Bestimmungen stellten wir nebeneinander: ein mit Goldsol gefülltes Röhrchen, dem Wasser und Elektrolyt in der Grenzkonzentration zugesetzt war, sowie Röhrchen, die nur darin von dem soeben genannten verschieden waren, daß sie anstatt eines bestimmten Quantums Wasser 2 ccm der Lösung einer kapillaraktiven Substanz enthielten.

Ob die zugesetzten Stoffe Einfluß übten, ergab sich aus der Tatsache, ob der Inhalt des betreffenden Röhrchens röter, gleichgefärbt bzw. blauer war als das Vergleichsrohr.

Tabelle XX enthält die Versuchsergebnisse.

Hierzu möchten wir indes folgendes bemerken. Phenol selbst ist nicht ganz ohne Einfluß auf das Goldsol, die Röhrchen, die diesen Stoff enthielten, waren merklich blauer vor dem Elektrolytzusatz. Wenn wir in der Tabelle in der Kolumne, die sich auf die Versuche mit Phenol beziehen, „erniedrigt“ schreiben, so sind diese Schlüsse somit

[1]) Bei der Bestimmung des Grenzwertes für dreiwertige Anionen, speziell für das Orthophosphorsäureion, erhielten wir vorläufige Resultate, die uns zu dem Schlusse führen, daß eine ausgedehnte Untersuchung erfordert wird, die aber außerhalb des Rahmens dieser Studie liegt. Wir teilen deshalb nur die Ergebnisse für das Cl- sowie das SO_4-Ion mit.

[2]) Blake, l. c. 271.

[3]) H. Morawitz, Koll. Beih. 1, 301 (1910).



als unsicher zu bezeichnen. Die Tatsache, daß eine Erhöhung des Grenzwertes beim Alaun durch Phenolzusatz auftritt, ist indes besonders frappant.

Tabelle XX

Einfluß kapillaraktiver Substanzen auf den Farbenumschlag eines Au-Sols.

Elektrolyt	Wasserzahl	Der Grenzwert wird von 78 Millimol i. L. Isoamylalkohol	218 Millimol i. L. Phenol	ca. 250 Millimol i. L. Aethyläther
KCl	28	erhöht	(erniedrigt)	erhöht
$BaCl_2$	0,20	erniedrigt	(erniedrigt)	kaum merkbar geändert
$AlK[SO_4]_2$	0,012	erhöht	erhöht	erhöht

Aus der Tabelle ergibt sich somit, daß die Grenzwerte für das ein- bzw. dreiwertige Ion erhöht werden; für das zweiwertige werden sie erniedrigt. Betreffs des Isoamylalkohols läßt sich dieser Schluß nicht anzweifeln, für Aether ließ sich eine Erhöhung nicht mit Sicherheit konstatieren. Einmal war die Farbe etwas rötlicher, ein anderes Mal etwas blauer als die Vergleichsflüssigkeit.

Der eigentümliche Gegensatz zwischen ein- und dreiwertigen Ionen einerseits, den zweiwertigen andererseits tritt somit auch hier auf, merkwürdigerweise aber mit entgegengesetztem Effekte als beim As_2S_3-Sol.

Das nach der Vorschrift von Zsigmondy-Morawitz hergestellte Goldsol bildet infolge des K_2CO_3-Zusatzes ein ziemlich kompliziertes System. Da einige Handversuche uns gezeigt hatten, daß die Konzentration des K_2CO_3 ihren Einfluß auf die hier studierten Erscheinungen geltend macht, stellten wir uns die Goldsole mit wechselnden Konzentrationen des Karbonats her. Dabei stellte sich heraus, daß bei abnehmender Konzentration die rote Farbe des Sols langsamer eintritt und am Ende des Versuchs eine hellere Nuance aufweist, während die Größe der Teilchen, wie auf ultramikroskopischem Wege festgestellt wurde, in der nämlichen Reihenfolge abnimmt. Dieselbe Erfahrung hat The Svedberg[1]) gemacht bei Goldsolen, die mittels ätherischer Phosphorlösung bzw. mittels Hydrazinchlorid dargestellt waren. Zum Zweck eines Vergleichs mit den Werten der

[1]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912).

Tabelle XX haben wir uns ein bestimmtes Goldsol hergestellt: Es war nach der Vorschrift Morawitz' aus 120 ccm Wasser (Silberkühler!), 2,5 ccm $HAuCl_4$-Lösung (1:150), 1 ccm K_2CO_3-Lösung (1:40) und 3,5 ccm Formaldehyd (1 ccm 40 Proz.:330) dargestellt.

Wir stellten dabei fest, daß dieses Sol durch Phenolzusatz seine Farbe nicht ändert, im Gegensatz zu dem oben genannten Sol, welches nur in der K_2CO_3-Konzentration davon verschieden ist (3 ccm statt 1 ccm wurden damals zugesetzt). Man erhält somit den Eindruck, daß die kombinierte Gegenwart von Phenol und einer größeren Menge K_2CO_3 dazu erfordert wird, so daß es auf der Hand liegt, an eine spezielle Wirkung des Kaliumphenolates zu denken.

Merkwürdigerweise stellte sich indes heraus, daß das Phenol jetzt dennoch weniger schützend wirkt als in dem Falle des Sols in Tabelle XX. Der Grenzwert für $KAl(SO_4)_2$ wird hier nämlich nicht erhöht, sondern erniedrigt. Wir haben dies bei Wiederholung an jedesmal nach unserer obigen Vorschrift frisch bereiteten Solen bestätigt gefunden.

Dieses eigentümliche Verhalten des Phenols ließe sich erklären, falls Phenol eine Umladung des Au-Sols herbeiführte, wie dies früher von J. Billiter[1]) bei Alkoholzusatz zum Pt-Sol beobachtet wurde. Wir haben indes festgestellt, daß die Richtung der Kataphorese des Au-Sols durch Phenolzusatz keine Aenderung erfährt.

Tabelle XXI

Einfluß kapillaraktiver Substanzen auf den Farbenumschlag eines Au-Sols.

Elektrolyt	Wasserzahl	Der Grenzwert wird von 78 Millimol im Liter Isoamylalkohol	218 Millimol im Liter Phenol	ca. 250 Millimol im Liter Aethyläther
KCl	28	erhöht	(erniedrigt)	
$BaCl_2$	0,33	kaum merkbar geändert	(erniedrigt)	kaum merkbar geändert bzw. sehr schwach erhöht
$AlK(SO_4)_2$	0,019	erhöht	(erniedrigt)	

Wie die Tabelle ergibt, ist der Einfluß des Isoamylalkohols in geringem Maße von der Darstellungsweise des Sols abhängig. Ein-

[1]) J. Billiter, l. c. 270.

bzw. dreiwertige Ionen stehen in ihrem Verhalten wiederum den zweiwertigen gegenüber, wenn auch in weniger ausgesprochener Weise als in Tabelle XX.

Im Vorbeigehen sei auch auf die gleichmäßig veränderten Wasserzahlen der Tabelle XXI in bezug auf die der Tabelle XX hingewiesen. Dieselben sind hier, bei dem Falle des stärker dispersen Goldsols im allgemeinen höher als bei dem gröber dispersen. Eine prinzipiell damit übereinstimmende Erscheinung beobachtete Sven Odén[1]) betreffs der Flockungswerte der Schwefelsole.

Zusammenfassung des experimentellen Teiles.

Experimentell wurde festgestellt:

1. Der Einfluß der zu einem As_2S_3-Sol zugesetzten organischen Stoffe ist derart, daß der Grenzwert ein- bzw. dreiwertiger anorganischer Kationen erniedrigt, derjenige von zwei- bzw. vierwertigen erhöht wird.

2. Für $BaCl_2$ wurde die Untersuchung ausgeführt mit Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol sowie mit Phenol. Der Grad in dem der Grenzwert erhöht wird, verläuft parallel mit der Absorbierbarkeit der zugesetzten organischen Substanz. (Nur für das Verhältnis Phenol — Isobutylalkohol ist dies nicht sichergestellt worden.)

3. Bei den einwertigen anorganischen Kationen ist die Erniedrigung durch Isoamylalkoholzusatz $<$ als die Erniedrigung durch Phenol. Bei den dreiwertigen ist die Erniedrigung durch Isoamylalkoholzusatz $>$ als die Erniedrigung durch Phenol. Bei den vierwertigen sind die Erhöhungen die nämlichen.

4. Es wurden Adsorptionsisothermen bestimmt für Phenol und Isoamylalkohol; bei letztgenanntem Stoffe mittels Konzentrationsmessungen durch Bestimmung der Oberflächenspannung, nachdem sich gezeigt hatte, daß ein derartiges Verfahren sich bei Phenol verwenden läßt.

Für die genannten Stoffe mußten σc-Kurven ermittelt werden.

5. Adsorbiertes Phenol wird von KCl nicht merklich verdrängt. Aus Lösungen von KCl in Wasser wird sowohl K wie Cl adsorbiert; letzteres im Ueberschuß. Eine teilweise Verdrängung durch Phenol findet bei beiden statt.

[1]) Sven Odén, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 682 (1912).

6. Das ultramikroskopische Bild, die Viskosität sowie die kataphoretische Beweglichkeit zeigten keine merklichen Aenderungen nach Zusatz der genannten Stoffe.

7. Der Einfluß dieses Phenol- bzw. Isoamylalkoholzusatzes zu einem $Fe(OH)_3$-Sol ist derart, daß der Grenzwert erniedrigt wird sowohl bei einem einwertigen Ion (Cl′), wie bei einem zweiwertigen (SO_4'').

8. Der Einfluß eines Isoamylalkohol- bzw. Aethylätherzusatzes zu einem Au-Sol ist derart, daß die Farbenumschlags-Konzentration eines ein- bzw. dreiwertigen Kations erhöht, diejenige eines zweiwertigen erniedrigt wird. Phenol nimmt hier eine Sonderstelle ein, die mit dem Gehalt an K_2CO_3 des Sols zusammenhängt.

8. Theorie.

Da es der Zweck vorliegender Untersuchung war, einen etwaigen Zusammenhang zwischen Ausflockung und Adsorption bzw. Adsorptionsverdrängung zutage zu fördern, wollen wir zunächst die Ergebnisse der Adsorptionsbestimmungen einer näheren Betrachtung unterziehen. Was nun den Einfluß betrifft, den ein oberflächenaktiver Stoff wie Phenol auf die Adsorption eines anorganischen Elektrolyten wie KCl ausübt, so würde man auf Grund der großen Unterschiede, die zwischen der Adsorbierbarkeit jener Stoffe vorliegt, erwarten, daß Phenol den Elektrolyten praktisch völlig verdrängen würde. Aber, wie auch H. Lachs und L. Michaëlis[1]) fanden, stellte sich auch hier heraus, daß die Schlüsse, die sich für Systeme, wie die von M. Masius[2]) sowie von Michaëlis und Rona[3]) untersuchten ergaben, sich nicht ohne weiteres auf solche übertragen lassen, die einen Elektrolyten enthalten.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der erstgenannten Forscher glauben wir das Eintreten einer Verdrängung nicht ganz leugnen zu müssen; im Gegenteil, es gelang uns eine derartige Erscheinung mit Sicherheit zu konstatieren. Die Tatsache, daß die Adsorption indes nur gering ist, ist gewissermaßen mit den Erfahrungen der genannten Forscher in Uebereinstimmung. Uebrigens deuten ihre Resultate beim Isoamylalkohol schon darauf hin, daß derartige Verdrängungserscheinungen nicht ausgeschlossen sind.

1) H. Lachs und L. Michaëlis, l. c. 286.
2) M. Masius, l. c. 286.
3) L. Michaëlis und P. Rona, l. c. 286.

In einer Hinsicht weichen unsere Ergebnisse von denen von Michaëlis und Lachs mehr ab. Sie glauben nämlich, daß die selektive Adsorption so weit geht, das Kohle einer KCl-Lösung gar kein K, sondern ausschließlich Cl entzieht. Daß sie zu diesem Schlusse gelangten, dürfte wohl der Tatsache zuzuschreiben sein, daß sie mit so geringen Mengen arbeiteten. Bei den Analysen des Kaliums gelangten nur 26 mg K_2SO_4 zur Wägung.

Unser Schluß, das tatsächlich eine Adsorption des K vorliegt, fußt auf folgenden Zahlen:

Vor der Adsorption 296,0 bzw. 296,4 mg K_2SO_4.

Nach der Adsorption 289,3 bzw. 288,6 mg K_2SO_4.

Hätten wir dagegen mit dem zehnten Teil gearbeitet, so wäre es auch uns nicht möglich gewesen, eine Adsorption zu konstatieren, da in diesem Falle der Versuchsfehler und die adsorbierte Menge den gleichen Wert erreicht hätten.

Wir betrachten unsere Resultate als nicht genügend genau, um auch die Frage beantworten zu können, ob bei der Verdrängung durch Phenol das K relativ stärker verdrängt wird als Cl oder umgekehrt. Die Versuchsfehler müßten viel geringere sein, um eine definitive Antwort auf diese wichtige Frage erhalten zu können.

Wenn nunmehr sichergestellt ist, daß stark adsorbierte Nichtelektrolyte verdrängend wirken auf adsorbierte Elektrolyte, so läßt sich folgendes Schema für die Ausflockungsversuche aus der Hardy-Bredig-Freundlich'schen Theorie ableiten.

Die As_2S_3-Teilchen des Sols adsorbieren S-Ionen sowie H-Ionen, die ersteren im Ueberschuß. Zugesetzter Alkohol verdrängt zweifellos beide; wir wissen indes nicht, welche Ionen am stärksten verdrängt werden. Wird ein Elektrolyt, z. B. KCl, dem reinen Alkohol zugesetzt, so tritt die Ausflockung ein durch die K-Ionen, die im Vergleich mit den Cl-Ionen im Ueberschuß adsorbiert werden. Vorhandener Alkohol drängt zweifellos auch die Adsorption dieser Ionen zurück, aber wiederum wissen wir nicht, in welcher Weise diese Wirkung sich hinsichtlich der relativen Konzentration der Ionen äußert. Es liegt inzwischen auf der Hand, zur Ausfüllung dieser Lücke in unseren Kenntnissen, die nicht unwahrscheinliche und zu gleicher Zeit einfachste Annahme zu machen, daß die Verschiebungen dieser relativen Ionenkonzentration für H_2S und KCl von derselben Größenordnung sind, falls diese Stoffe in derselben Gleichgewichtskonzentration (c) vorhanden sind. Letzteres ist nun zweifellos bei unseren Versuchen nicht der Fall; zweifelsohne ist die H_2S-Konzentration

geringer als die Flockungskonzentration des KCl, selbst als die des $BaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ bzw. $Th(NO_3)_4$. Deshalb könnte man auf Grund von Masius' Untersuchung erwarten, daß die Verdrängung des zugesetzten Elektrolyten die der stabilisierenden Ionen um einen bedeutenden Betrag übertrifft. Es war aber eine Erhöhung der Grenzwerte durch Zusatz des verdrängenden Stoffes zu erwarten. Da diese Erwartung indes nur bei zwei- bzw. vierwertigen Kationen zutrifft, während Erniedrigungen bei den ein- bzw. dreiwertigen auftreten, sowie bei den untersuchten organischen Kationen und bei den ein- bzw. zweiwertigen Anionen, wo es sich um das Eisenoxydsol handelt, so müssen wir den Schluß ziehen, daß unsere Prämissen nicht richtig oder nicht vollständig gewesen sind. Wahrscheinlich sind die verdrängenden Wirkungen, wenigstens in quantitativer Richtung, spezifischer Art für jeden Elektrolyten und gestaltet sich das Bild der verschiedenen Phasen, die das Hydrosol durchläuft, komplizierter als unserer Annahme entspricht. Sehr eigentümlich bleibt inzwischen der Unterschied zwischen den anorganischen Kationen gerader und ungerader Valenz.

Deutlich tritt hier in den Vordergrund, wie sehr eine Erweiterung unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der Adsorptionsverdrängung hier not tut. Die Versuche von Masius sowie die von Michaëlis und Rona liefern uns noch kein genügendes experimentelles Material, um einen allgemeinen Einblick in dieses Problem zu erhalten. Denn, obwohl unsere Ergebnisse in einigen Punkten etwas von denen von Lachs und Michaëlis abweichen, so schließen wir uns doch auf Grund unserer Versuche bei diesen Autoren an, wenn sie sagen, daß das Bild einer Adsorptionsverdrängung zweier Elektrolyte bzw. von zwei Nichtelektrolyten sich nicht ohne weiteres auf ein System übertragen läßt, das aus einem Elektrolyten und einem Nichtelektrolyten besteht. Die von der einfachen Adsorptionstheorie abweichenden Resultate, zu denen G. von Elissafoff[1]) bei seiner interessanten Untersuchung über die elektroendosmotische Ueberführung wässeriger Elektrolytlösungen gelangt ist, macht den Wunsch nach neuem experimentellen Material auf dem Gebiete der elektrischen Adsorption rege.

Wir glauben denn auch, daß die einfache Freundlich'sche Vorstellung, nach der die beiden Ionen des Elektrolyten als zwei einander verdrängende Stoffe behandelt werden, nach den glänzenden Resultaten, die sie als Arbeitshypothese geliefert hat, dennoch

[1]) G. von Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912).

auf die Dauer einer komplizierteren den Platz räumen muß. Dann wird der spezifisch elektrischen Erscheinung für sich Rechnung zu tragen sein.

In § 2 haben wir bereits darauf hingewiesen, daß seitens anderer Forscher auf die Aenderung der D. K. hingedeutet war, als Faktor, der die Stabilität der Sole bei Aenderung des Dispersionsmediums beeinflußt.

Zweifelsohne ist diesem Faktor ein gewisser Wert beizulegen. — Dennoch glauben wir, daß diese Aenderung der D. K., obwohl sie einen unverkennbaren Einfluß ausübt, nicht ohne weiteres (und gewiß nicht im Gegensatz zu den Adsorptionserscheinungen) das Erklärungsprinzip der erörterten Erscheinungen bilden kann. Der Antagonismus zwischen den ein- und dreiwertigen Ionen einerseits, den zwei- und vierwertigen anderseits, kann ein solches Prinzip nicht erklären.

Aber auch wenn es sich um die Erklärung des Einflusses der zugemischten Stoffe auf den Grenzwert eines Elektrolyten handelt, kommen wir mit dem Vergleich der D. K. nicht aus. Den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnehmen wir folgende Zahlenwerte.

Tabelle XXII
Dielektrizitätskonstanten

Wellenlänge →	$> 10^4$ cm	$\lambda = 90{,}9$
Wasser	81	—
Aethylalkohol	26	20,8
Propylalkohol	22	13,8
Isobutylalkohol	20	8,0
Isoamylalkohol	—	5,7

In den Tabellen III—VII findet man den Einfluß dieser Stoffe auf den Grenzwert für $BaCl_2$. Wir ersehen daraus, daß sich der Grenzwert durch Zusatz von Aethylalkohol nur wenig ändert im Vergleich mit dem von Wasser; obwohl ein großer Unterschied zwischen den D. K. vorliegt; 1500 Millimol Aethylalkohol haben denselben Effekt wie nur 70 Millimol Isoamylalkohol. Derartige Verhältnisse schließen sich nicht einfach an die Zahlenwerte der Tabelle XX an, während dagegen diese Verhältnisse von derselben Größenordnung sind als der Betrag der Adsorption dieser Stoffe, wie man sie auf Grund der σc-Kurven erwarten kann.

Dennoch hat man hierin einen scharfen Gegensatz nicht zu erblicken. Adsorption und Aenderung der D. K. in der Doppelschicht (und hierum handelt es sich) können sehr wohl zusammen gehen. Denn in dem Maße der Stoff stärker adsorbiert wird, wird mit seiner erhöhten Konzentration die D. K. an der Grenze der festen Teilchen stärker beeinflußt. In dieser Weise kann durch ein Zusammenwirken einer niedrigeren D. K. und einer stärkeren Adsorbierbarkeit (wie z. B. beim Isoamylalkohol) eine sehr starke Aenderung der Kapazität der Doppelschicht eintreten.

9. Zusammenfassung des theoretischen Teiles

(die des experimentellen Teiles vgl. Seite 293).

Vom Standpunkt der Hardy-Bredig-Freundlich'schen elektrischen Adsorptionsstabilitätstheorie ist beim Zusatz stark adsorbierter Stoffe nur eine allgemeine Erhöhung der Grenzwerte zu erwarten, falls man die einfachste Hypothese über die relative Verdrängung der stabilisierenden und ausflockenden Ionen einführt. Auch die Aenderung der D. K. des Mediums kann kein erschöpfendes Prinzip bilden zur Erklärung der Aenderungen in den Flockungswerten. Es wurde betont, daß neue Untersuchungen über die Adsorptionsverdrängung in hohem Maße erwünscht sind.

September 1913. *van't Hoff-Laboratorium, Utrecht.*

Kolloidchemische Studien am Tannin.

Von M. Navassart.

Disposition.

I. Teil:

Allgemeine physikalischchemische Eigenschaften des Tannins.

Seite

II. Teil:
Kolloidchemische Erscheinungen an Tanninlösungen.



Kapitel 1.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit wurde unternommen in der Absicht, das Tannin („Gallusgerbsäure"), dessen Konstitution neuerdings von E. Fischer und K. Freudenberg[1]) festgestellt und als eine Verbindung der Glukose und Gallussäure erkannt wurde, in physikochemischer, speziell aber in kolloidchemischer Hinsicht zu untersuchen.

Diese Aufgabe erschien besonders in zweierlei Beziehung von Interesse. Einerseits ist das Tannin durch die Arbeit von E. Fischer und K. Freudenberg in konstitutionschemischer Hinsicht wieder in den Mittelpunkt des Interesses getreten. Auch könnte diese konstitutionschemische Untersuchung vielleicht durch die näheren Kenntnisse der physikalischchemischen und kolloidchemischen Studien des Tannins gefördert werden. Andererseits aber ist das Tannin in kolloidchemischer Hinsicht selbst ein ungewöhnlich interessanter Körper. Seine wässerige Lösung oder das „Tanninhydrosol" ist nämlich ein typischer Repräsentant jener Uebergangssysteme, auf die erst die neuere Kolloidchemie ihr besonderes Augenmerk gerichtet hat. Tanninhydrosole zeigen mit anderen Worten, ähnlich wie manche organische Farbstoffe, z. B. Kongorot, einerseits Eigenschaften, die durchaus den Eigentümlichkeiten kolloider Lösungen entsprechen, andererseits aber auch mannigfaltige Aehnlichkeiten mit echten molekulardispersen Lösungen. Dies wird im folgenden ausführlich gezeigt werden. Wie von Wo. Ostwald zuerst betont wurde, ist das Studium dieser Uebergangssysteme und Uebergangserscheinungen von ganz besonderer Wichtigkeit für die allgemeine Kolloidchemie. Denn,

[1]) E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 915 (1912).

wenn man mit dem genannten Autor der Meinung ist, daß molekulare und kolloide Systeme vollkommen stetig ineinander übergehen können, so ist es offenbar viel richtiger, die Uebergangserscheinungen zwischen diesen beiden Klassen von dispersen Systemen zu studieren, als scharfe Grenzen zwischen ihnen zu suchen, wie dies die ältere Kolloidchemie tat.

Bei der außerordentlichen Mannigfaltigkeit von Eigenschaften und Erscheinungen, die physikalischchemisch und kolloidchemisch untersucht werden konnten, mußte natürlich eine gewisse Beschränkung respektive eine Auswahl vorgenommen werden. Es wurden vorwiegend folgende Gebiete untersucht:

In allgemein physikalischchemischer Beziehung: Löslichkeit, Dichte, optische Drehung und innere Reibung.

In kolloidchemischer Hinsicht: Dialyse, Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad usw. und Löslichkeit, Dichte, optischer Drehung, Viskosität, Einfluß von verschiedenen Lösungsmitteln, Salzen usw. auf Zustandsänderungen.

Natürlich müssen auch speziell kolloidchemische Untersuchungen mit physikalischchemischen Methoden ausgeführt werden, so daß die gegebene Disposition keine absolut scharfe ist. Sie erscheint aber als die übersichtlichste Anordnung des Stoffes.

Kapitel 2.

Methodisches.

a) Das hauptsächlich zur Untersuchung gelangende Präparat war „Tanninum levissimum purissimum" Schering. Bekanntlich ist dies das Standardpräparat für die Gerbstoffanalyse. Sodann ist gerade dieses Präparat von J. von Schroeder bereits in kolloidchemischer, speziell adsorptionschemischer Hinsicht untersucht worden, so daß sich ein erwünschter Anschluß der vorliegenden Untersuchung an die Beobachtungen von J. von Schroeder ergab. Es wurde gleichzeitig eine große Quantität des Präparates beschafft, so daß alle in vorliegender Arbeit verwandten Lösungen von derselben Marke stammten. Selbstverständlich ist auch dieses käufliche Präparat nicht „absolut" chemisch rein, und es erschien von einigem Interesse, das Verhalten von speziell gereinigtem Schering'schen „Tanninum levissimum purissimum" zu prüfen.

Als Reinigungsmethoden sind verschiedene Verfahren bekannt[1]). Hauptsächlich werden Aether und Essigäther als Extraktionsmittel benutzt. Riedel[2]) benutzte auch die Dialyse für die Reindarstellung des Tannins. Auch M. Nierenstein[3]), sowie L. Iljin[4]) u. a. Autoren haben die Dialyse zur Reinigung des Tannins angewandt. Verschiedene andere Verfahren beruhen weiterhin auf dem Aussalzen der Gerbstoffe. Wir wollen auf diese Verfahren nicht näher eingehen.

Die Reinigung geschah nun nach der auch von E. Fischer[5]) benutzten Methode. Ein Vergleich des optischen Drehungsvermögens und der Dichte des gereinigten Präparates mit dem käuflichen ergab so geringfügige Unterschiede, daß davon abgesehen werden konnte, das gesamte Quantum nochmals zu reinigen. Die betreffenden Zahlen, welche die für den vorliegenden Zweck genügende Uebereinstimmung erwiesen, werden weiter unten gegeben werden. Zu Vergleichszwecken wurden noch weitere Tanninpräparate untersucht, und zwar ein käufliches von Grübler & Co., ferner ein Tannin von Oesinger und je ein solches von Kahlbaum und Merck. Auch hier ergaben sich nur relativ geringe Unterschiede, speziell in polarimetrischer Hinsicht. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als sie einen gewissen Fortschritt in der Fabrikationstechnik des Tannins anzeigt. Im Gegensatz nämlich zu dem beobachteten geringfügigen Unterschiede fand P. Walden[6]) recht erhebliche Unterschiede im Drehungsvermögen gleich konzentrierter Tanninlösungen verschiedener Herkunft.

Ueber die Apparate und die Meßmethode wird weiter unten bei den speziellen Schilderungen der Versuche berichtet werden. Desgleichen wird auch die einschlägige Literatur an Ort und Stelle herangezogen werden.

b) Es erwies sich im Laufe der Untersuchung als notwendig, möglichst quantitative Bestimmungen des Tanningehaltes ausführen zu können. In der Literatur existiert eine große Anzahl

---

[1]) J. Dekker, De Looistoffen, Vol. II, 9 (1908). M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe (Sammlung chemischer und chemischtechnischer Vorträge), 15 (1910).

[2]) Riedel, Pharm. Journ. 7, 966 (1891).

[3]) M. Nierenstein, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42, 3552 (1909).

[4]) L. Iljin, ibid. 42, 1731 (1909).

[5]) E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 921 (1912).

[6]) P. Walden, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30, 3151 (1897), und 31, 3167 (1897).

Methoden, welche geeignet sein sollen, das Tannin quantitativ zu bestimmen. Diese Methoden beruhen auf verschiedenen Prinzipien, wie z. B. Ausfällung mit verschiedenen Salzen, Adsorption durch Hautpulver, spezifische Gewichtsbestimmung, oxydimetrische Bestimmungen usw.[1])

Es wurde für die vorliegenden Untersuchungen die Löwenthalsche Methode gewählt, welche von verschiedenen Forschern, wie z. B. von J. von Schroeder[2]) u. a., eingehend geprüft wurde und sich wohl als die empfehlenswerteste erwiesen hat. Monnier benutzte zuerst $KMnO_4$ zum Titrieren von Gerbsäure. Löwenthal[3]) zeigte dann, daß ein Gemenge von Gerbstoff und Indigo gleichzeitig durch Permanganat oxydiert wird, und zwar derart, daß bei vollständiger Oxydation des Indigos, also bei vollkommenem Verschwinden der blauen Farbe, auch aller Gerbstoff oxydiert ist, so daß letzterer Punkt hierdurch leicht erkennbar wird[4]). Man verfährt so, daß die Gerbsäure durch übermangansaures Kali bei Anwesenheit von Indigokarmin oxydiert wird. Es wurde: 1. eine Lösung von $KMnO_4$ hergestellt (1,3 g des reinen Salzes auf 1 Liter Wasser); 2. Indigokarminlösung (20 g reinstes Indigocarmin en pate, von Grübler & Co.) mit 30 ccm konzentriertem H_2SO_4 versetzt, mit $^1/_2$ Liter Wasser verdünnt und filtriert; der Titer der Permanganatlösung wurde mittels Oxalsäure festgestellt; 3. als Vergleichsflüssigkeit wurde eine Flüssigkeit, welche im Liter 1,0 g Schering'sches Tannin enthielt, verwendet. Es wurde zuerst die $KMnO_4$-Lösung auf das Indigokarmin genau eingestellt; 10 ccm der Indigolösung wurde in einem Becherglas auf etwa $^1/_2$ Liter verdünnt, dann tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln mit $KMnO_4$-Lösung versetzt. Das Permanganat wurde so lange verdünnt, bis es genau der Indigolösung entsprach, d. h. bis 10 ccm Indigo durch 10 ccm Permanganat oxydiert werden. Dann wurde die hergestellte Tanninlösung mit $KMnO_4$ unter Anwendung der Indigolösung titriert. Von der gebrauchten $KMnO_4$-Menge wurde die dem zugesetzten Indigo entsprechende Menge abgezogen. Der Ueberschuß entspricht dann der Menge des vorhandenen Tannins. Uebrigens entfärbt Tannin auch allein die $KMnO_4$-Lösung, und wenn man eine bekannte Lösung von Tannin ziemlich rasch mit einer

[1]) Die einzelnen Methoden sind besprochen von M. Nierenstein (l. c.).

[2]) J. von Schroeder, Gerbereichemie (gesammelte Publikationen von 1886—1895).

[3]) Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 3, 150 (1860).

[4]) Neubauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 1871, 1.

$KMnO_4$-Lösung von bestimmtem Gehalt titriert, so kann man auch ohne Indigozusatz einigermaßen konstante Werte erhalten. Man muß in diesem Falle nur den Punkt wählen, an dem eben eine deutliche Rosafärbung auftritt, die sich aber nur einige Sekunden hält. Denn Tannin entfärbt fast unbegrenzt die $KMnO_4$-Lösung sowohl in der Kälte wie noch schneller in der Wärme. Die violette Färbung geht dabei von dunkelroter in hellrote, sodann in eine gelbe Färbung über.

In dieser Weise wurde z. B. eine Tanninlösung von 1,3 Promille, die mit H_2SO_4 angesäuert war, auf eine einpromillige $KMnO_4$-Lösung eingestellt. Folgende Werte zeigen die guten Uebereinstimmungen der einzelnen Titrationen:

	$KMnO_4$ in ccm
10 ccm Tannin entsprechen	10,4
	10,3
	10,1
	10,2

Die mit Indigokarmin versetzte Tanninlösung wird durch $KMnO_4$ in der Weise oxydiert, daß die Oxydation normal verläuft und mit dem letzten Teilchen Indigo auch der letzte Anteil Gerbsäure oxydiert wird. Nach manchen Angaben soll man so viel Indigolösung zusetzen, daß man zu deren Entfärbung etwa doppelt soviel Oxydationsmittel gebraucht als zur Oxydation der Gerbsäure. Die Resultate stimmen aber ebensogut, wenn auch die Menge der Indigolösung nicht die doppelte Menge des Tannins beträgt. Man erhält sehr brauchbare Resultate auch bei Verwendung z. B. von ungefähr gleichen Mengen Indigo und Tannin. Die Methode gibt Resultate, deren Grenzfehler nur zwischen 0,1—0,4 Proz. variieren.

Beispiel: 1 ccm einer durch Wägen hergestellten 20prozentigen Tanninlösung wurde mit 100 Teilen Wasser verdünnt, sodann von dieser Lösung 1 ccm genommen und mit $^1/_2$ Liter Wasser sowie 2 ccm Indigolösung in einem Becherglas versetzt. 1 ccm Permanganat entsprachen 0,001 199 g Tannin.

1. Für 1 ccm Tanninlösung (verdünnt 1:10 von einer 20prozentigen Lösung) wurden 16,70 $KMnO_4$ gebraucht. Es ergibt sich also: $16{,}7 \times 0{,}001\,199 = 19{,}88$ Proz. statt 20,0 Proz.

2. Für 1 ccm einer 2,5prozentigen Tanninlösung waren erforderlich 2 ccm $KMnO_4$.

Es ergibt sich: $2 \times 0{,}001\,199 = 2{,}38$ Proz. statt 2,5 Proz.

Aus diesen gegebenen Beispielen ist zu ersehen, daß man mit der Löwenthal'schen Methode in der Tat genügend genaue Resultate erzielen kann.

c) Tannin absorbiert lebhaft Wasser, wie von Iljin[1]) und auch von E. Fischer (l. c.) betont wurde. Tannin ist so hygroskopisch, daß alle Wägungen unter Ausschluß der atmosphärischen Feuchtigkeit geschehen müssen. Iljin (l. c.) zeigte, daß bei 100° getrocknetes Tanninpulver bereits bei schnellem Einschütten in das Platinschiffchen begierig bedeutende Mengen Wasser absorbiert, wodurch ein nicht zu unterschätzender Analysenfehler verursacht wird. Wir haben sowohl für das von uns gebrauchte Schering'sche Präparat wie auch für das Merck-, Kahlbaum- und Grübler'sche Tannin den Wassergehalt ermittelt, indem 1 g Tannin bei 100° und sodann unter H_2SO_4 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Beispiel:

Schering'sches Tannin: Gewicht des Wägegläschens
+ 1 g Tannin 31,0489
Nach Erreichung von Gewichtskonstanz 30,9551
0,0938

Es ergibt sich also, daß das Schering'sche Tannin einen Gehalt von 9,38 Proz. Wasser besitzt. Der Maximalgehalt an Wasser im käuflichen Tannin soll 12 Proz. betragen[2]). Diese Angabe stimmt völlig überein mit dem hier erhaltenen Werte.

Tannin Merck: Gewicht des Wägegläschens + 1 g Tannin 21,9158
Nach Erreichung von Gewichtskonstanz 21,8240
0,0918

Wassergehalt = 9,18 Proz.

Tannin Kahlbaum: Uhrglas + 1 g Tannin 19,9770
Nach Erreichung von Gewichtskonstanz 19,9252
0,0518

Gehalt an Wasser = 5,18 Proz.

Tannin Grübler: Wägegläschen + 1 g Tannin 21,9158
Nach Erreichung von Gewichtskonstanz 21,8371
0,0787

Wassergehalt = 7,87 Proz.

Die angegebenen Zahlen zeigen auch, daß die voluminösen Präparate stärker an Wassergehalt sind als die pulverförmigen.

---

[1]) Iljin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **44**, 3318 (1911).

[2]) Lunge, Chem.-technische Untersuchungsmethode **3**, 996.

I. Teil.

Allgemeine physikalischchemische Eigenschaften des Tannins.

Kapitel 3.

Löslichkeit.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Tannins finden sich in der Literatur verhältnismäßig wenige Angaben [1]). Tannin soll leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in absolutem Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sein [2]).

Nach H. Procter [3]) lösen sich in:

100 Teilen	kaltem Wasser:	253	Teile trockenes Tannin
100 „	heißem Wasser:	300	„ „ „
100 „	absolutem Alkohol:	120	„ „ „
100 „	Chloroform:	0,007	„ „ „
100 „	Benzol:	noch weniger	
100 „	Salzlösungen:	nur Spuren.	

a) Es wurden nun Versuche über das Löslichkeitsvermögen der verschiedenen Sorten Tannin in verschiedenen Lösungsmitteln unternommen. Es ergab sich, daß Tannin keine begrenzte Löslichkeit hat, und zwar weder in Wasser noch in Alkohol. In wasserfreiem Aether löst es sich praktisch gar nicht. Im einzelnen ergab sich folgendes:

Tannin Grübler & Co. Diese Sorte Tannin (pulverförmig mit grau-gelbem Schimmer) löst sich im Verhältnis von einem Teile heißem Wasser und drei Teilen Tannin (also 75 Proz.) zu einer gallertartigen Masse, die wie konzentrierte Gelatine aussieht. Im Verhältnisse ein Teil Tannin: ein Teil Wasser, oder in verdünnteren Lösungen wie z. B. ein Teil Tannin: drei Teilen Wasser, löst es sich sowohl in heißem wie in kaltem Wasser sehr leicht. Nach einigen Stunden zeigte sich ein geringer Niederschlag. Dieser Vorgang ist aber nicht als das Ueberschreiten einer Sättigungsgrenze anzusehen, da die aus-

---

[1]) Ueber die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von verschiedenen Gerbextrakten; vgl. insbesondere die eingehenden Arbeiten von J. Paeßler und T. Veit, Collegium Nr. 322—324.

[2]) M. Nierenstein, Die Gerbstoffe. Abderhalden's Biochem. Handlexikon 7 (Berlin 1910—12).

[3]) H. Procter, Pharm. Journ. Transact. 1889, 351. Vgl. Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethode 3, 995.

geschiedene Substanz nicht aus Tannin, sondern aus Verunreinigungen besteht. Löst man das Grübler'sche Tannin in Wasser und filtriert gleich nachher, dann bildet sich fast gar kein Niederschlag im Filtrat mehr aus. Als Beweis, daß der ausgeschiedene Teil aus Verunreinigungen besteht, ist noch die Tatsache anzuführen, daß Tanninpräparate, die reiner sind als die Grübler'sche Sorte (wie z. B.: Kahlbaum, Schering, Merck) in keiner Konzentration, weder in Wasser noch in Alkohol, ausfallen.

Das Kahlbaum'sche Tannin ist weißlich und besteht aus feinem mehlartigen Pulver. Dieses Präparat löst sich in der Kälte etwas langsamer wie alle anderen hier untersuchten Präparate, und zwar sowohl in Alkohol wie in Wasser. In der Wärme aber löst es sich ganz schnell und auch bei derselben Konzentration, ein Teil H_2O: drei Teilen Tannin, zu einer gallertartigen Masse, die völlig durchsichtig ist und eine hellgelbbraune Farbe besitzt.

Die voluminösen[1]) Präparate Schering und Merck gebrauchen in der Kälte mehr Zeit um sich zu lösen, und bis sie mit dem Wasser vollkommen benetzt sind, falls die Menge des Tannins größer ist als die des Wassers; diese Präparate lösen sich aber sowohl in kaltem wie in heißem Wasser viel schneller als die mehlartigen Präparate (Kahlbaum und Grübler).

Setzt man nun zu einer 75 prozentigen Tanningallerte eine neue Menge Tannin hinzu, so wird diese in der gallertartigen Masse gelöst, wenn sie im Wasserbade erhitzt und mit einen Glasstab umgerührt wird, so daß die trockene Substanz vollkommen benetzt wird.

---

[1]) Man kann die beiden Sorten Tannin, entsprechend ihrer mechanischen Beschaffenheit, je nach ihrer Herstellungsweise unterscheiden (vgl. O. Dammer, Chem. Technologie 1, 688) nämlich:

a) Tanninum crystallisatum, ein auf Glasplatte gestrichenes und getrocknetes Präparat, das glänzende Schüppchen bildet, welche aber amorph sind. Diese glänzenden Schüppchen ergeben zermahlen eine feinmehlartige Substanz, wie sie z. B. durch das Grübler'sche und das Kahlbaum'sche Tannin repräsentiert werden.

b) Tanninum levissimum ist ein im Vakuum eingedampftes Präparat, eine schaumige voluminöse Masse, die durch Siebe getrieben ist und ein sehr lockeres Pulver darstellt. In dieser Weise sollen das Merck'sche und das hauptsächlich von uns gebrauchte Schering'sche Präparat hergestellt werden. Diese beiden letzten Präparate haben ein glänzendes kristallinisches Aussehen. Unter dem Polarisatormikroskop erweisen sie sich jedoch ebenfalls als amorphe Schuppen. Doppelbrechung tritt (nach eigenen unter freundlicher Beihilfe von Prof. E. Nacken angestellten Versuchen) fast nie auf.



Diese Prozedur kann man mehrere Male mit gleichem Effekt wiederholen. Es löst sich mit anderen Worten das Tannin nicht bei einer bestimmten Sättigungsgrenze, sondern unbegrenzt wie das für die emulsoiden Kolloide (z. B. die Gelatine) charakteristisch ist.

Sucht man umgekehrt die Konzentration einer Tanningallerte dadurch zu erhöhen, daß man dieselbe auf dem Wasserbade oder aber im Exsikkator der Verdampfung aussetzt, so findet ebenfalls keinerlei Abscheidung statt. Die Masse trocknet vielmehr stetig zu einer durchsichtigen gelbbraunen Substanz ein, die muschelig bricht und in bezug auf Härte, Aussehen usw. etwa wie Kolophoniumharz sich verhält. Auch dies entspricht offenbar ganz dem Verhalten eines Kolloids von der Art der Gelatine. Man könnte nun denken, daß Tanninlösungen sich besonders leicht übersättigen ließen derart, daß in diesem ganz konzentrierten Systeme eine übersättigte Tanninlösung vorläge. In solchem Falle müßte aber ein Ausfallen eintreten, falls man festes, trockenes Tannin mit der Gallerte in Berührung bringt.

Wie bereits berichtet, trat nie eine Ausfällung oder eine Niederschlagsbildung durch die zugesetzte Tanninlösung ein. War die Gallerte noch so wasserhaltig, daß das zugesetzte Tannin benetzt werden konnte, so wurde dasselbe aufgenommen; in einem anderen Falle geschah gar nichts. Es ist also nicht angängig, dem Tannin in Wasser ein begrenztes Löslichkeitsgleichgewicht zuzuschreiben.

b) Bei absolutem Alkohol liegen die Verhältnisse ebenso wie beim Wasser. Nach einigen Angaben soll die Löslichkeit des Tannins in Alkohol geringer sein als im Wasser. Unsere Beobachtungen ergaben folgendes: Werden mehrere Teile Tannin als Alkohol miteinander verrührt, dann wird zunächst ein Teil des Tannins gelöst und der übrige Teil zu einem Klumpen geballt, der aber beim Rühren mit einem Glasstab und beim Erwärmen im Wasserbade ebenfalls in Lösung geht. In verdünnter Lösung, ein Teil Tannin : drei Teilen Alkohol, löst sich das Tannin ziemlich schnell in der Kälte und wird weder bei Zimmertemperatur noch im Eisschrank ausgeschieden. Fügt man dieser verdünnten alkoholischen Tanninlösung festes trockenes Tannin hinzu, dann lösen sich unbegrenzte Mengen, bis Erstarren und Bildung einer Gallerte eintritt.

Auch die alkoholischen Lösungen verhalten sich beim Eintrocknen ganz wie die wässerigen; es findet auch hier in keinem Stadium eine Abscheidung statt; die Masse trocknet zu einer Art von Lack aus. Auch hier besteht also kein begrenztes Löslichkeitsgleichgewicht. Es

findet sich für die sämtlichen zitierten Tanninsorten kein merklicher Unterschied in bezug auf das beschriebene Löslichkeitsverhalten sowohl in Wasser wie in Alkohol.

Als von besonderer Wichtigkeit sei erwähnt, daß auch nach E. Fischer gereinigtes Tannin sich genau in derselben Weise verhielt.

Ferner wurde die Löslichkeit des Schering'schen Tannins in Azeton, Eisessig (käuflich) und Formol untersucht und ähnlich gefunden wie für Wasser und Alkohol. Tannin löst sich unbegrenzt in diesen Solvenzien (käuflicher und wasserfreier Eisessig verhalten sich gleich), aber mit einer noch größeren Leichtigkeit als im Wasser.

Dagegen ist Tannin praktisch unlöslich in Aether; in Chloroform und Benzol ist es praktisch ebenfalls ganz unlöslich. Nach Procter (l. c.) soll Tannin sich ganz wenig in diesen beiden Solvenzien lösen. Ferner ist Tannin unlöslich in folgenden Lösungsmitteln: Petroläther, CCl_4, CS_2 und Xylol.

Allgemein ist zu dieser Beobachtung noch folgendes hinzuzufügen: Der Einfluß der Temperatur äußert sich bei der Auflösung von Tannin ausschließlich in der Geschwindigkeit des Vorganges. Auch bei ca. 4^0 ist die Löslichkeit in dem angegebenen Falle unbegrenzt, nur dauert hier die völlige Durchdringung mit den Lösungsmitteln länger als bei höheren Temperaturen. Dieses Verhalten entspricht auch offenbar völlig demjenigen von Eiweiß.

Man kann die Solvenzien bemerkenswerterweise einteilen in solche, in denen Tannin praktisch unlöslich ist und in solche, in denen es unbegrenzt löslich ist. Zwischenfälle mit mittleren Sättigungskonzentrationen sind merkwürdigerweise nicht beobachtet worden. Auch dieses Verhalten findet ein gewisses Analogon bei emulsoiden Kolloiden. Kautschuk z. B. mischt sich mit den bekannten organischen Solvenzien, wie Benzol usw., in beliebigem Verhältnisse, nimmt jedoch nur minimale Mengen von Wasser und Alkohol auf.

Bemerkenswert ist auch, daß alle Tanninlösungen von ca. 75 Proz. Tannin (oder mehr) eine gallertartige Konsistenz haben. Sie sind derartig zähe, daß man das Reagenzrohr umkehren kann, ohne daß sie herausfließen, fühlen sich klebrig respektive gummiartig an usw. Bemerkenswert ist diese Erscheinung insofern, als sie den Schluß nahelegt, daß sämtliche konzentrierte Lösungen von Tannin in Wasser, Alkohol usw. sich in kolloidem Zustande befinden. Dies ist deshalb merkwürdig, weil bekanntlich Molekulargewichtsbestimmungen

von E. Paternò[1]), B. Held[2]) usw. für Tanninlösungen in Azeton, Eisessig Zahlen ergeben haben, die auf ein normales Molekulargewicht, mit anderen Worten auf einen molekulardispersen Zustand in den letztgenannten Mitteln schließen lassen. Nun muß freilich darauf hingewiesen werden, daß zu diesen Molekulargewichtsbestimmungen stets nur verdünnte Tanninlösungen benutzt worden sind, jedenfalls nicht solche von 50 Proz. oder gar 75 Proz. Es ist aber bekannt[3]), daß zahlreiche Systeme (Seifen, manche Farbstoffe usw.) sich in verdünnten Lösungen molekulardispers verhalten und erst bei höheren Konzentrationen kolloiden Zustand annehmen. Es besteht also die Möglichkeit, daß auch das Tannin in Azeton usw. sich analog verhält, so daß wir, je nach der Konzentration, eine interessante Reihe stetiger Uebergangssysteme vor uns hätten. Uebrigens sei hier hinzugefügt, daß nach den neuesten Untersuchungen von E. Paternò[4]) sich Tannin in Eisessig, speziell in völlig wasserfreiem Eisessig, ebenfalls kolloid lösen soll.

Was nun die zitierten Angaben von H. Procter anbetrifft, die im Gegensatz zu den berichtigten Befunden zu stehen scheinen, so erklärt sich das von ihm gefundene begrenzte Löslichkeitsvermögen vermutlich auf folgende Weise: Wenn man sukzessive trockenes Tannin zu einer Tanninlösung hinzugibt, so wird, wie schon erwähnt, ein Punkt erreicht, bei dem die Benetzung des Pulvers an der inzwischen entstandenen Gallerte nur sehr langsam und schwierig erfolgt. Dies Verhalten kann also leicht eine begrenzte Löslichkeit vortäuschen. In der Tat wurde auch hier gefunden, daß ungefähr bei der von H. Procter angegebenen Konzentration diese Schwierigkeit der Benetzung in der weiteren Lösung erfolgte. Es ist jedoch klar, daß es sich hier nicht um ein wirkliches Gleichgewicht handelt. Denn wie berichtet, genügt eine geringe Erwärmung, um das nicht aufgenommene Tanninpulver zur Lösung zu bringen, ohne daß es sich beim Abkühlen wieder ausscheidet.

---

[1]) E. Paternò, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 457 (1889).
[2]) B. Held, Beitr. z. physik.-chem. Prüfung von Drogen (Diss., Leipzig 1908).
[3]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 3. Aufl. 1912.
[4]) E. Paternò, Koll.-Zeitschr. **13**, 81 (1913).

Kapitel 4.

Dichte.

Im Laufe der Untersuchungen erwies es sich als nötig, analog den Konzentrationsbestimmungen vielfach auch solche der Dichte auszuführen. Die Dichte erscheint in den Definitionsformeln der spezifischen Drehung, der Viskosität usw.

Ueberdies ist die Dichte von Tanninlösungen gelegentlich sogar für analytische Zwecke benutzt worden. Es erscheint auch aus diesen Gründen für analytische Zwecke nicht unzweckmäßig, die verschiedenen im Laufe der vorliegenden Untersuchungen ausgeführten Dichtebestimmungen für sich besonders zu ordnen und zusammenzustellen. Es wurde zunächst die Dichte der verschiedenen Tanninpräparate bei Konzentrationsvariabeln bestimmt; ferner wurde der Einfluß der Temperatur auf die Dichte des Tannins in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt. Das Konzentrationsgebiet, das in vorliegender Arbeit untersucht wurde, variiert zwischen 5—30 Proz. (bei 25°). Von 1—20 Proz. (bei 15°) existiert bereits eine Dichtetabelle von Trammer[1]), welche für die quantitativen Gehaltsbestimmungen des Tannins nach der Hammer'schen Methode benutzt wird.

a) Die Ausführung der Dichtebestimmungen geschah durch Auswägen mit dem Ostwald-Sprengel'schen Pyknometer, das bekanntlich sehr genaue Messungen ermöglicht. (Ueber die Ausführung dieses Verfahrens siehe Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen.) Es wurden die nötigen Korrektionen ausgeführt, um die Dichte des luftfreien Wassers bei der entsprechenden Temperatur zu erhalten, bei der das Pyknometer bis zur Marke eingestellt wurde. Der Inhalt des hier gebrauchten Pyknometers betrug ca. 10 ccm.

Die beifolgend gegebenen Tabellen und Kurven beziehen sich: 1. auf den Einfluß der Konzentration bei konstanter Temperatur, 2. auf die Dichte verschiedener Tanninpräparate in Wasser, 3. auf die Dichte von Tannin in verschiedenen Lösungsmitteln, 4. auf den Einfluß variierender Temperatur bei konstanter Konzentration in wässerigen Tanninlösungen.

b) Die Tabelle von Trammer enthält die Dichte von 0,1 bis 20 Proz.; die Art des Tanninpräparates ist nicht angegeben. Die mit * versehenen Zahlen wurden auf Grund der von uns gefundenen

[1]) R. Fresenius, Quantitative Analyse 2 und Chemikerkalender.

Tabelle I
Dichte des Schering'schen Tannins in Wasser bei verschiedener Konzentration und bei 25°.

Konzentration Proz.	Dichte gemessen	Dichte berechnet K = 0,00392	Dichte nach Trammer bei 15°	Konzentration Proz.	Dichte gemessen	Dichte berechnet K = 0,00392	Dichte nach Trammer bei 15°
0,1	1,00039	1,000392		10,0	1,0394	1,03920	1,0406
0,2	*1,00079	1,000784		10,5	1,0414	1,04160	
0,3	1,00118	1,001176		11,0	1,04367	1,04312	
0,4	*1,00157	1,001568		11,5	1,04559	1,04508	
0,5	1,0018	1,00196		12,0	1,04764	1,04704	1,0489
0,6	*1,00215	1,002352		12,5	1,04958	1,0490	
0,8	1,002799	1,003136		13,0	1,05161	1,05096	
1,0	1,00392	1,00392	1,0040	13,5	1,05350	1,05292	
1,2	*1,0040	1,004704	1,0048	14,0	1,05558	1,05488	1,0572
1,5	*1,0054	1,00580	1,0060	14,5	1,05751	1,05684	
2,0	1,00773	1,00784	1,0080	15,0	1,05955	1,05880	
2,5	*1,0094	1,00980	1,0100	15,5	*1,06155	1,06076	
3,0	*1,0120	1,01176	1,0120	16,0	*1,06352	1,06272	1,0656
3,5	*1,01389	1,01372	1,0140	16,5	*1,06543	1,06468	
4,0	1,01576	1,01568	1,0160	17,0	1,06749	1,06664	
4,5	*1,01773	1,01764	1,0180	17,5	*1,06948	1,06860	
5,0	1,01942	1,01960	1,0200	18,0	1,07146	1,07056	1,0740
5,5	1,02140	1,02156		18,5	*1,07335	1,07252	
6,0	1,02235	1,02352	1,0242	19,0	1,07543	1,07448	
6,5	1,02435	1,02548		19,5	*1,07730	1,07644	
7,0	1,02630	1,02744		20,0	1,0792	1,07840	1,0824
7,5	1,02820	1,02940		21,0	1,08317	1,08232	
8,0	1,03176	1,03136	1,0324	22,0	1,08714	1,08624	
8,5	1,03374	1,03332		23,0	1,09111	1,09016	
9,0	1,03573	1,03528		24,0	1,09508	1,09408	
9,5	1,03763	1,03724		25,0	1,09905	1,0980	
				30,0	1,1191	1,1176	

* = interpoliert.

Kurven, welche, wie Fig. 1 zeigt (siehe weiter unten), linear verlaufen, interpoliert. Die anderen Werte sind sämtlich direkt gemessen; vielfach stellen sie den Mittelwert zahlreicher Einzelmessungen dar.

Die Messungen sind in beiliegenden Kurven auch graphisch dargestellt worden, unter andern in der Absicht, ihre Benutzung mit Hilfe graphischer Interpolation zu erleichtern.

Es ergibt sich aus der Tabelle I für die Konzentration 1, 2 und 5 Proz. folgende Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche in der Tabelle von Trammer stehen:

Proz.	Trammer	Selbst gefunden
1	1,004	1,003 92
2	1,008	1,007 73
5	1,0201	1,019 42

Berücksichtigt man, daß die Trammer'schen Zahlen bei 15° statt bei 25° gefunden wurden — ein Umstand, der sich in den allgemein etwas höheren Werten der linken Spalte zeigt —, so ist die Uebereinstimmung ausgezeichnet, um so mehr als nicht einmal die Art des Trammer'schen Tanninpräparates bekannt ist.

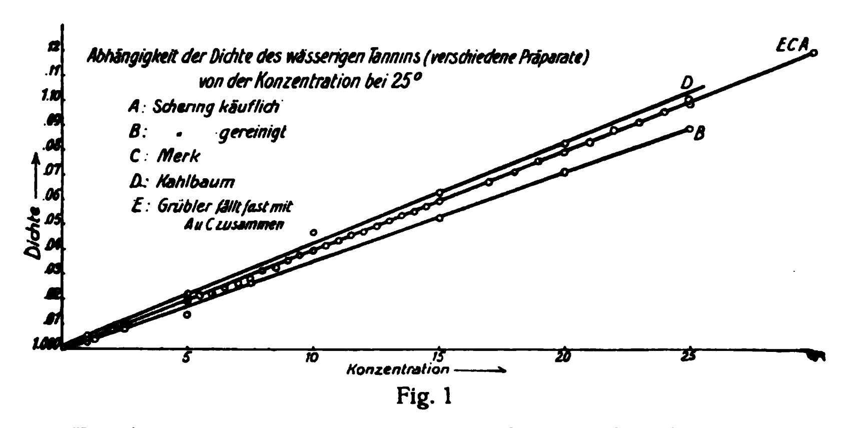


Fig. 1

Fig. 1 und Tabelle I zeigen nun, daß die Dichte des wässerigen Tannins eine lineare Funktion der Konzentration ist, und zwar von bemerkenswerter Genauigkeit. Die Abweichungen liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Es ergibt sich hieraus die Gültigkeit einer linearen Formel für die Funktionen Dichte, Konzentration, und zwar besteht die Gleichung:

$$d_{Tn}^{t} = 1 + K.C,$$

wobei d_{Tn}^{t} die Dichte des Tannins bei der Temperatur t, die Dichte des Wassers bei derselben Temperatur gleich 1 gesetzt, C die Konzentration und K eine Konstante ist, d. h. gleich $tg\alpha$, wobei α der Neigungswinkel der Geraden zur Konzentrationsachse ist.

In unserem speziellen Falle schreibt sich die Formel:

$$d_{Tn}^{25} = 1 + 0{,}00392 \,.\, C$$ [1].

Bei der Konzentration $C = 1$ wird obige Formel zu

$$d_{Tn}^{t} = 1 + K;$$

man kann also zur Bestimmung der Konstante K direkt die Dichtewerte bei den Konzentrationen 1 oder 10 Proz. benutzen (1,00392 resp. 1,00394).

Die berechnete Spalte in der Tabelle I zeigt die gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten. Zum Vergleich sind auch noch die Trammer'schen Zahlen eingetragen worden, obwohl diese bei 15° statt bei 25° und, wie gesagt, an einem unbekannten Tanninpräparat gewonnen wurden.

Tabelle II

Dichte des Schering'schen Tannins, gereinigt (wässerige Lösung bei 25°).

Konzentration in Proz.	Dichte	Konzentration in Proz.	Dichte	Konzentration in Proz.	Dichte	Konzentration in Proz.	Dichte	Konzentration in Proz.	Dichte
0,10	1,00033	0,6	1,00189	2,5	1,0081	10	1,039	25	1,0891
0,20	1,0007	1,0	1,003	5,0	1,0137	15	1,0527	30	1,1169
0,30	1,0086	1,25	1,0039	7,5	1,02666	20	1,071		

Tabelle II und III sowie Kurven B, C, D und E in Fig. 1 zeigen die Dichte verschiedener Präparate von Tannin in wässerigen Lösungen. Wie insbesondere aus der Figur ersichtlich ist, sind die Differenzen zwischen den einzelnen Präparaten minimal, namentlich, wenn man die Fehler, infolge verschiedener Hygroskopizität usw., in Betracht zieht (vgl. z. B. oben Abschnitt 2).

[1]) In Fig. 1 ist der Maßstab der Ordinate 100 mal größer als die Abszisse, so daß $tg\alpha = \frac{y}{100x}$ ist.

Tabelle III
Dichte von verschiedenen Tanninpräparaten bei verschiedenen Konzentrationen und bei 25°.

Konzentration	Präparat			
	Schering	Merck	Kahlbaum	Grübler
1,0	1,00392	1,0041	1,00552	1,00441
2,5	*1,0094	*1,0098	*1,0134	*1,0113
5,0	1,01942	1,01959	1,02259	1,0201
7,5	*1,02820	*1,0283	*1,0314	*1,0291
9,0	*1,03573	*1,03596	*1,03916	*1,03661
10,0	1,0394	1,0446	1,0475	1,0448
12,5	*1,04958	*1,04975	*1,05275	*1,051
15,0	1,05955	1,05981	1,06271	1,06092
17,5	*1,06948	*1,06959	*1,07238	*1,07026
20,0	1,0792	1,0794	1,0828	1,081
25,0	1,09905	1,0998	1,1035	1,1011

* = interpoliert.

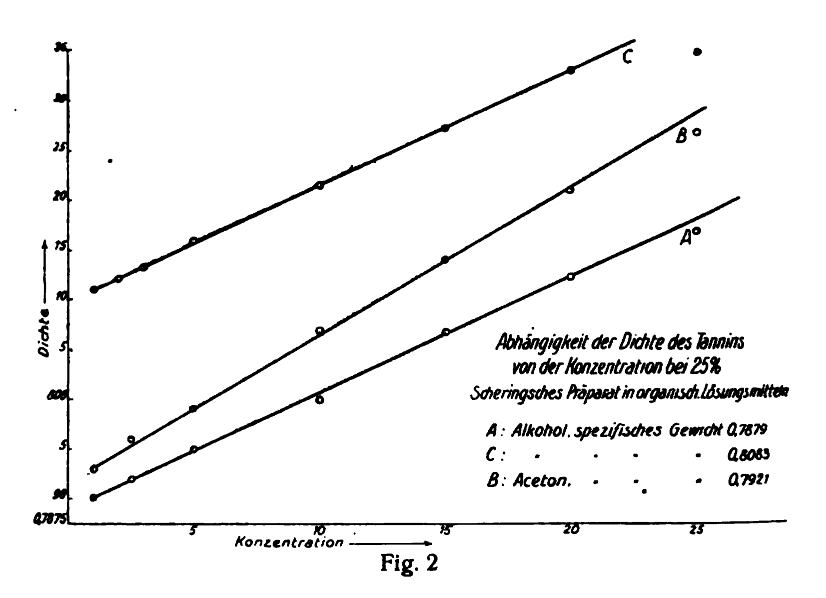


Fig. 2

Alle Präparate zeigen ein lineares Anwachsen der Dichte mit der Konzentration, wennschon die Neigungswinkel der Gerade, d. h. die K-Werte, ein wenig differieren. Am stärksten nimmt die Dichte beim Kahlbaum'schen Präparat (Kurve D), am schwächsten beim gereinigten Schering'schen Präparat (Kurve B) zu. Es erscheint überflüssig, die speziellen K-Werte für die den verschiedenen Tannin-

präparaten entsprechenden Formeln auszuführen; sie ergeben sich ohne weiteres aus den Dichtewerten für Konzentration 1 Proz.

c) Tabelle IV und Fig. 2 und 3 zeigen die Konzentrationsfunktionen der Dichte des Tannins in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar in käuflichem und absolutem Alkohol, in Azeton und Eisessig. Die Figuren zeigen, daß in den niedrigeren Konzentrationen bis zu ca. 20 Proz. auch hier die Dichte linear mit der Konzentration zunimmt, so daß in diesem Konzentrationsgebiet die analogen Formeln wie in wässerigen Lösungen gelten. Als Beispiel ist in Tabelle III die Berechnung für die Azetonkurve angeführt, die nach der Formel:

$$d^{25}_{Tn} = d^{25}_{Azeton} + K . C = 0{,}7921 + 0{,}0014 . C$$

vorgenommen wurde. Es ergibt sich die schon nach der Kurve zu erwartende Uebereinstimmung.

Tabelle IV

Dichte des Schering'schen Tannins bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 25°.
Verschiedene Konzentrationen.

Alkohol (ca. 94 Proz.) Dichte bei 25° 0,8083		Alkohol absolut Dichte bei 25° 0,7879		Azeton Dichte bei 25° 0,7921			Eisessig Dichte bei 25° 1,0497	
Konzentration Proz.	Dichte	Konzentration Proz.	Dichte	Konzentration Proz.	Dichte gemessen	Dichte berechnet	Konzentration Proz.	Dichte
1,0	0,81126	1,0	0,79035	1,0	0,7935	0,7935	1,0	1,05256
1,25	*0,8115	2,5	0,79183	2,5	0,79611	0,7956	2,5	*1,0549
2,0	0,81238	5,0	0,79512	5,0	0,7992	0,7991	5,0	1,05625
2,5	*0,8126	7,5	*0,7977	7,5	*0,8031	0,8026	7,5	*1,0592
3,0	0,81321	10,0	0,80023	10,0	0,8069	0,8061	10,0	1,06196
4,0	*0,81453	12,5	*0,80355	12,5	*0,8104	0,8096	12,5	*1,0642
5,0	0,81628	15,0	0,80642	15,0	0,81392	0,8131	15,0	1,0677
8,0	*0,81891	17,5	*0,8093	17,5	*0,8175	0,8166	17,5	*1,0698
10,0	0,82152	20,0	0,81223	20,0	0,82094	0,8201	20,0	1,0737
12,0	*0,8237	25,0	0,81691	25,0	0,8265	0,8271	25,0	1,0772
15,0	0,82721							
17,0	*0,8295							
20,0	0,83321							
25,0	0,83532							

* = interpoliert.

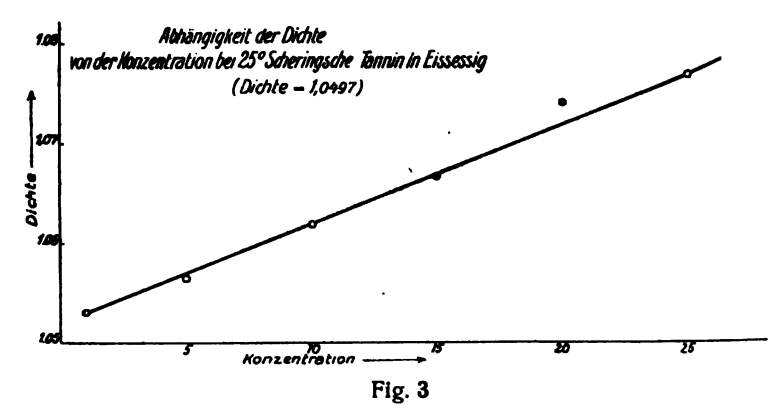


Fig. 3

Bei Konzentrationen über 20 Proz. zeigt sich nun bei allen organischen Lösungsmitteln im Gegensatz zu Wasser ein deutliches Abfallen der Dichtewerte von der Geraden. Diese Tatsache kann nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden, da sie bei allen vier verschiedenen Lösungsmitteln übereinstimmend auftritt; der Dichtewert bei 25 Proz. liegt stets unterhalb der Geraden. Es ist bei dieser Konzentration also auch nicht mehr möglich, die lineare Formel anzuwenden.

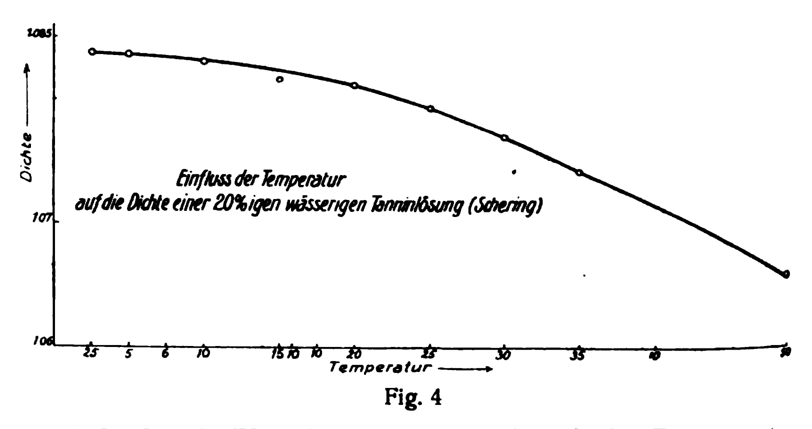


Fig. 4

d) In Tabelle IV und Fig. 4 ist der Einfluß der Temperatur auf die Dichte einer 20prozentigen wässerigen Tanninlösung (Schering) wiedergegeben. Die Kurve zeigt eine allmähliche Krümmung zur Temperaturachse.

Nebenbei sei hier bemerkt, daß die außerordentlich strenge Geradlinigkeit der Dichtekonzentrationskurve auffällig ist, verglichen mit den in der Regel, wenn auch häufig nur schwach gekrümmten Kurven molekulardisperser Lösungen. So zeigen z. B. NaCl und

Rohrzucker eine nach oben (zur D-Achse), Essigsäure z. B. eine nach unten (zur C-Achse) gekrümmte Kurve. Im Gegensatz hierzu scheint es für suspensoide Kolloide von der Art des Arsentrisulfidsols charakteristisch zu sein, eine außerordentlich streng geradlinige Dichtekurve zu geben[1]), während emulsoide Systeme, wie etwa Gelatine, sich analog NaCl und Rohrzucker verhalten.

Tabelle V
Dichte des Tannins (Schering), wässerige Lösung, bei einer Konzentration von 20 Proz. und bei verschiedenen Temperaturen. (Bezogen auf Wasser bei 25°.)

Temperatur Grad	Dichte	Temperatur Grad	Dichte
2,5	1,08386	25	1,0792
5	1,08362	30	1,0770
10	1,0830	35	1,07406
15	1,0816	40	1,0720
20	1,0811	50	1,06582

Es wurde also gefunden, daß wässeriges Tannin in bezug auf die Dichte und in den beobachteten Konzentrationen am meisten einem suspensoiden, d. h. wenig hydratisierten Kolloid ähnelt, während es in organischen Lösungsmitteln sich analog etwa der Essigsäure in Wasser verhalten würde.

Bei typischen Kolloiden ist eine zur C-Achse gekrümmte Dichtekurve bisher noch nicht beobachtet worden (siehe Wo. Ostwald, l. c.).

Kapitel 5.

Optisches Drehungsvermögen.

a) Tannin ist bekanntlich in seinen Lösungen ein rechtsdrehender Stoff. Messungen über seine optische Aktivität wurden mehrfach angestellt, unter andern von P. Walden[2]), der verschiedene Tanninproben, ferner Tannin in verschiedenen Lösungsmitteln, in gewöhnlichem und in dialysiertem Zustande usw. untersuchte. Trotz der

[1]) Siehe Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 3. Auflage (Dresden 1912), 154.
[2]) P. Walden, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 3151 (1897), und **31**, 3167 (1898).

zahlreichen Untersuchungen[1]) über die optische Aktivität des Tannins erschien es nicht überflüssig, auch diese Eigenschaft noch einmal zu untersuchen, einerseits weil die optische Drehung auch in kolloidchemischer Hinsicht von Interesse sein konnte (siehe den II. Teil der vorliegenden Arbeit), andererseits deshalb, weil insbesondere der Einfluß der Konzentration auf die optische Drehung bisher noch fast gar nicht untersucht worden ist.

Zwar findet man gelegentlich mehrere Konzentrationen untersucht, die zuweilen auch etwas differierende Werte des Drehungsvermögens ergaben, doch fehlt eine systematische Untersuchung des Konzentrationseinflusses noch gänzlich. Nun ist aber bekannt, daß andere kolloid- oder molekulargelöste Stoffe einen sehr erheblichen Konzentrationseinfluß auf ihre optische Aktivität erkennen lassen[2]). Auf der anderen Seite zeigen auch die für Tannin in der Literatur angegebenen Drehungswerte nicht unerhebliche Schwankungen (z. B. $[\alpha]\frac{t}{D} = 65{,}8$ bis $76{,}5^0$ für wässerige Lösungen; nach den neuesten Bestimmungen von E. Fischer und K. Freudenberg[3]) 58,23 bis $70{,}77^0$).

Es erschien daher nicht unmöglich, daß ein Teil dieser Variationen der spezifischen Drehungswerte auf die Verschiedenheit der angewandten Konzentrationen zurückzuführen ist. Eine solche Feststellung erschien weiterhin besonders wünschenswert im Hinblick darauf, daß bei den bekannten Untersuchungen E. Fischer's und seiner Schüler über die Synthese des Tannins das spezifische Drehungsvermögen mit als Identifizierungsmerkmal der gewonnenen Produkte benutzt wird. Für eine solche optische Identifizierung wäre das Vorhandensein eines merkbaren Konzentrationseinflusses offenbar von methodischer Wichtigkeit. Die bisherigen Messungen sind anscheinend stets unter der stillschweigenden Voraussetzung einer Konzentrationskonstanz des spezifischen Drehungsvermögens angestellt worden.

Sodann sei noch darauf hingewiesen, daß die bisher beobachtete Variabilität der Drehungswerte in der Regel einer chemischen Verschiedenheit der benutzten Präparate zugeschrieben worden ist. Wenn-

---

[1]) Siehe z. B. Flawitzky, Journ. d. Russ. phys. chem. Ges. **22**, 362 (1890), und **30**, 748 (1898); Iljin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 1731 (1909); Nierenstein, Abderhalden's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, **996**, und Abderhalden's Biochemisches Handlexikon **7**, „Die Gerbstoffe".

[2]) Siehe z. B. H. Landolt, Optisches Drehungsvermögen) 2. Aufl.), 7.

[3]) E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **45**, 921 (1912).



schon gewöhnliches Tannin nach den Fischer'schen Untersuchungen als ein variables Gemisch verschiedener Verbindungen aufgefaßt werden kann, so besteht doch die Möglichkeit, daß ein Teil der Inkonstanz der Drehungswerte nicht nur auf eine Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung, sondern z. B. auf den Einfluß der Konzentration zurückgeführt werden könnte, offenbar eine sehr erwünschte Vereinfachung der ohnehin schon so komplizierten Verhältnisse.

b) Als Apparat gelangte ein solcher mit dreiteiligem Gesichtsfeld zur Verwendung. Als Lichtquelle diente Natriumlicht, und zwar wurden die vorzüglichen Anordnungen von E. Beckmann benutzt: Beckmannbrenner mit Sauerstoffzufuhr unter Druck (Bombe) sowie elektrolytische Zerstäubung von verdünnter $NaOH$. Zur Messung diente ein 2 dm-Rohr für die verdünntere Lösung, ein 0,5 dm-Rohr für die stärkeren Konzentrationen.

In der folgenden Tabelle sind alle abgelesenen Winkel auf das 2 dm-Rohr reduziert. Die spezifische Drehung wurde mit der bekannten Formel berechnet $[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{d \cdot l \cdot c}$, worin α der abgelesene Winkel, d die Dichte, l die Länge der Polarimeterröhre in Dezimetern und c die Konzentration in Prozenten ist.

Was die Genauigkeit des Apparates anbetrifft, so gestattete er noch deutlich die Feststellung von 0,01 Graden.

Um eine Vorstellung von der erreichten Genauigkeit in der Ablesung zu geben, seien folgende Beispiele angeführt:

20 Proz. : α =	21,03	21,08	21,00	21,05
10 Proz. : α =	11,16	11,10	11,21	11,15
5 Proz. : α =	6,17	6,19	6,21	6,11
2,5 Proz. : α =	3,33	3,30	3,34	3,28

Es leuchtet ein, daß diese Ablesungsfehler eine unvergleichlich größere Rolle bei den kleineren Konzentrationen, etwa von 0,6 Proz. an abwärts, und entsprechend kleineren Winkeln spielen werden, so daß es sich in diesem letzteren Konzentrationsgebiet naturgemäß nur um eine angenähert quantitative Messung handeln kann.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen. Wie gleich zu beschreibende Versuche zeigen werden, ist der Einfluß der Temperatur auf die optische Drehung des Tannins so gering, daß die eventuellen Temperaturschwankungen die vorliegenden Resultate nicht merkbar beinflussen. Die Temperatur des Zimmers, in dem die

Messungen vorgenommen wurden, war stets eine relativ hohe, in der Regel über 20°; es sind infolgedessen auch alle anderen Größen auf 25° reduziert worden.

c) Zunächst wurde als besonders wichtig der Einfluß der Konzentration auf die Drehung untersucht.

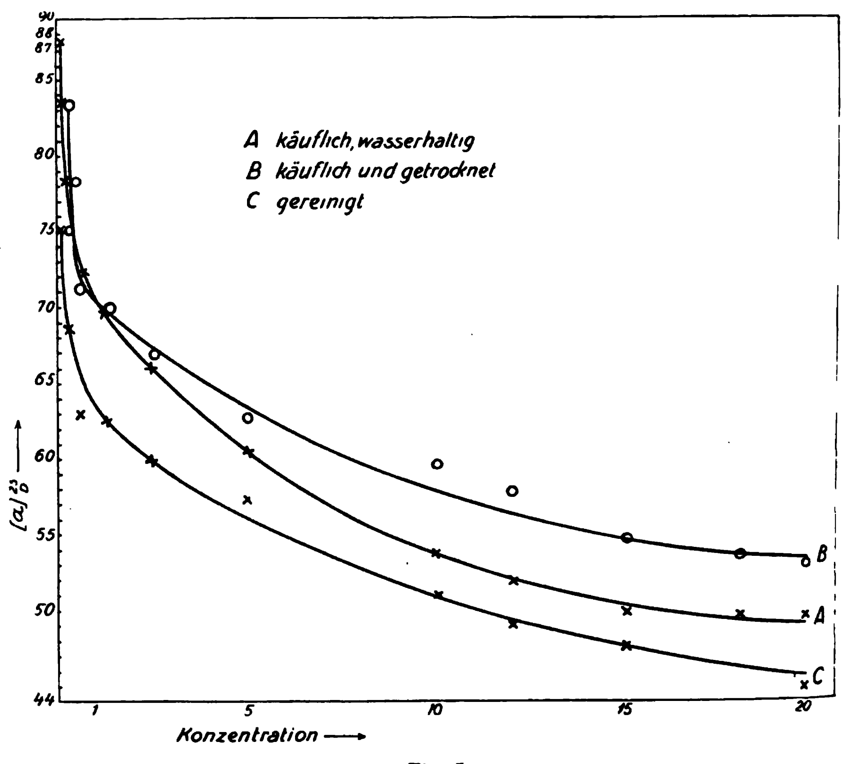


Fig. 5

Tabelle VI und Fig. 5 zeigen zunächst den Einfluß auf das am meisten untersuchte Tanninpräparat Schering (levissimum purissimum), und zwar wurden untersucht einmal das käufliche wasserhaltige Präparat direkt, sodann das käufliche, bei 100° und über Schwefelsäure getrocknete Tannin, drittens endlich das nach dem angegebenen Verfahren gereinigte Schering'sche Tannin, alle in wässerigen Lösungen.

Zunächst ergibt sich eine sehr wesentliche Konzentrationsvariabilität des Tannins. Der Wert der spezifischen Drehung steigt erheblich mit der Verdünnung, und zwar von 49,35° bei einer Konzentration von 20 Proz. bis auf 87,50° bei einer Kon-

Tabelle VI

Optische Drehung von Tannin in Wasser bei verschiedener Konzentration. Präparat Schering

	Käuflich, wasserhaltig			Käuflich u. getrocknet bei 100° und unter H_2SO_4-Vakuum		$[\alpha]_D^{25}$ berechnet für wasserfreies Tannin (Gehalt an H_2O = 9,38 Proz.)			Gereinigt			
Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	α	$[\alpha]_D^{25}$	Konzentration wasserhaltig	Konzentration wasserfrei	$[\alpha]_D^{25}$	Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$
0,08	—	0,14	87,50	0,13	83,33	—	—	—	0,08	1,0003	0,12	75,00
0,3125	1,00092	0,47	75,20	0,49	78,52	—	—	—	0,3125	1,008	0,43	68,73
0,625	1,00215	0,91	72,65	0,89	71,06	—	—	—	0,625	1,00189	0,79	63,08
1,25	1,004	1,74	69,32	1,75	69,72	—	—	—	1,25	1,0039	1,55	62,32
2,5	1,0094	3,33	66,01	3,38	67,00	2,5	2,206	74,80	2,5	1,0081	3,00	59,46
5,0	1,0194	6,17	60,55	6,40	62,81	5,0	4,532	66,93	5,0	1,0137	5,80	56,92
10,0	1,0394	11,16	53,71	12,40	59,67	10,0	9,06	59,39	10,0	1,039	10,60	51,01
12,0	1,04764	13,0	51,68	14,55	57,85	12,0	10,87	57,33	12,0	1,045	12,30	49,04
15,0	1,05559	15,87	49,91	17,40	54,77	15,0	13,59	55,17	15,0	1,0527	15,17	47,75
18,0	1,07146	19,10	49,54	20,80	53,95	18,0	16,31	54,98	18,0	—		
20,0	1,0792	21,03	49,35	22,80	52,82	20,0	18,13	54,15	20,0	1,071	19,30	44,72

zentration von 0,08 Proz., d. h. innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes um ca. 80—90 Proz. Natürlich sind bei den größeren Verdünnungen auch die Messungsfehler erheblich größer als bei „normalen“ Konzentrationen (bei 1—2 Proz, wie z. B. bei E. Fischer).

Die drei verschiedenen Präparate von Schering'schem Tannin weichen ferner voneinander insofern etwas ab, als das nach E. Fischer gereinigte Tannin durchweg die kleinste optische Drehung hat, während umgekehrt das käufliche, wasserfreie, getrocknete Tannin das größte Drehungsvermögen besitzt. — Das wasserhaltige käufliche Tannin steht in der Mitte. Die Abweichungen der einzelnen Schering'schen Präparate voneinander sind nicht sehr erheblich und jedenfalls viel kleiner als die unter dem Einfluß der Konzentration. Immerhin ist der Unterschied zwischen gereinigtem und nicht gereinigtem Tannin wesentlich größer als die Versuchsfehler und merkwürdigerweise zu Ungunsten des gereinigten. Die Hauptverunreinigung eines jeden Tanninpräparates, welches insbesondere durch das Fischer'sche Verfahren entfernt wird, ist bekanntlich die Gallussäure. Diese Substanz dreht aber, wie auch eigene Versuche zeigten, überhaupt nicht. Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, daß durch das Fischer'sche Reinigungsverfahren entweder eine andere stärker als Tannin drehende Substanz entfernt wird (worüber nichts bekannt ist), oder aber daß das Tannin durch die Aetherbehandlung und Reinigung irgendeine Modifikationsänderung erfährt, die sein Drehungsvermögen verringert. Derartige Modifikationen sind bei kolloiden Stoffen vielfach bekannt. So erhöht sich z. B. das Molekulargewicht des Tannins[1]), des Glykogens usw. ständig unter fortschreitender Reinigung.

Tabelle VI enthält in der III. Hauptspalte auch eine Berechnung der spezifischen Drehung des wasserhaltigen käuflichen Tannins, bezogen auf wasserfreies Tannin. Die Berechnung ist nur für Konzentrationen von 2,5 Proz. an durchgeführt worden, da bei kleineren Konzentrationen, wie erwähnt, die Versuchsfehler für einen solchen Zweck zu groß sind.

Ein Vergleich von Spalte II und III zeigt, daß namentlich bei den höheren Konzentrationen die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung durchaus genügend ist.

d) Tabelle VII enthält die entsprechenden Messungen an anderen Tanninsorten, und zwar am Kahlbaum'schen Merck'schen und

[1]) Siehe B. Held, Beitr. z. physik.-chem. Prüfung von Drogen (Diss., Leipzig 1908); Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 3. Aufl., 175 (Dresden 1912).



Tabelle VII

Optische Drehung von Tannin in Wasser bei verschiedener Konzentration.

Verschiedene Präparate.

Konzentration	Kahlbaum			Merck			Grübler		
Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Dichte	α	$[\cdot]_D^{25}$
1,25	1,0059	1,65	65,61	1,005	1,99	79,20	1,005	1,59	63,28
2,5	1,0134	3,19	61,70	1,0098	3,92	77,40	1,0113	2,98	58,95
5,0	1,02259	6,08	59,43	1,0196	7,29	71,54	1,0201	5,58	51,70
10,0	1,0475	11,8	56,35	1,0446	13,1	62,68	—	—	—
12,0	1,050	14,1	56,04	1,048	15,65	62,22	—	—	—
15,0	1,06271	17,06	53,50	1,0598	18,9	59,43	—	—	—
18,0	1,076	—	—	1,070	22,25	57,76	—	—	—
20,0	1,0828	22,66	52,31	1,0794	24,81	57,49	—	—	—

Grübler'schen Präparate. Hier wurde nur das genau zugängliche Konzentrationsgebiet von 1,25—20 Proz. direkt gemessen. Beim Tannin Grübler waren die Messungen durch besonders intensive braune Färbungen der Lösungen sehr erschwert. Noch schwieriger verhielt sich in dieser Beziehung ein Tanninpräparat von Oesinger, für welches daher hier keine Zahlen gegeben werden sollen. Man vergleiche hierzu Fig. 6, in der der Einfluß der Konzentration beim Tanninpräparate Kahlbaum und Merck graphisch dargestellt ist. Die Kurven zeigen ohne weiteres, daß auch bei diesen Präparaten dieselbe große Steigerung der spezifischen optischen Drehung mit zunehmender Verdünnung eintritt.

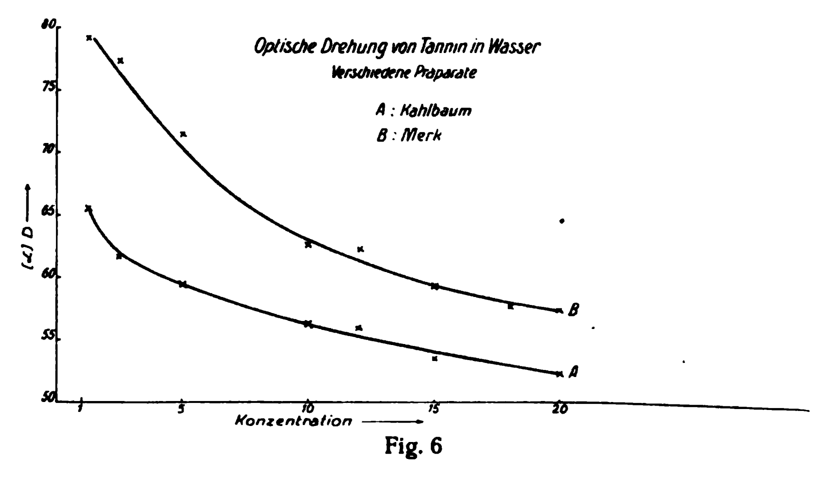


Fig. 6

Die folgende Tabelle VIII zeigt, daß die angegebene Vergrößerung der spezifischen Drehung mit der Verdünnung nicht etwa nur eine Eigentümlichkeit des Schering'schen Präparates ist, sondern sich bei allen Präparaten vorfindet[1]). Stellt man die extremen Werte zwischen den Konzentrationen 1,25—20 Proz. zusammen, so erhält man folgende Zahlen (siehe Tabelle VIII, S. 327):

Es zeigt sich, daß die kleinste Konzentrationsvariabilität beim Präparate von Kahlbaum auftritt; die größte beim Präparat Merck, während das von Schering in der Mitte steht.

In Fig. 7 ist der Einfluß der Konzentration bei den verschiedenen Tanninpräparaten graphisch dargestellt worden, und zwar sind hier die direkt gemessenen Werte eingetragen worden, nicht die der be-

[1]) Es braucht kaum besonders betont zu werden, von welch großem Interesse in dieser Hinsicht eine Untersuchung der synthetischen Präparate von E. Fischer und K. Freudenberg wäre.

rechneten spezifischen Drehung. Man erkennt zunächst, daß das gereinigte Schering'sche Präparat von allen untersuchten Präparaten absolut am schwächsten dreht, während das Merck'sche Präparat umgekehrt bei weitem die stärkste Drehung zeigt.

Tabelle VIII.

$[\alpha]_D^{25}$					
Schering käuflich wässerig	Schering käuflich getrocknet	Gereinigt	Kahlbaum	Merck	
69,32	69,72	62,32	65,61	79,20	1,25 Konzentration
49,35	52,82	44,72	52,31	57,49	20,00 Konzentration
19,97	16,90	17,60	13,30	21,71	Differenz

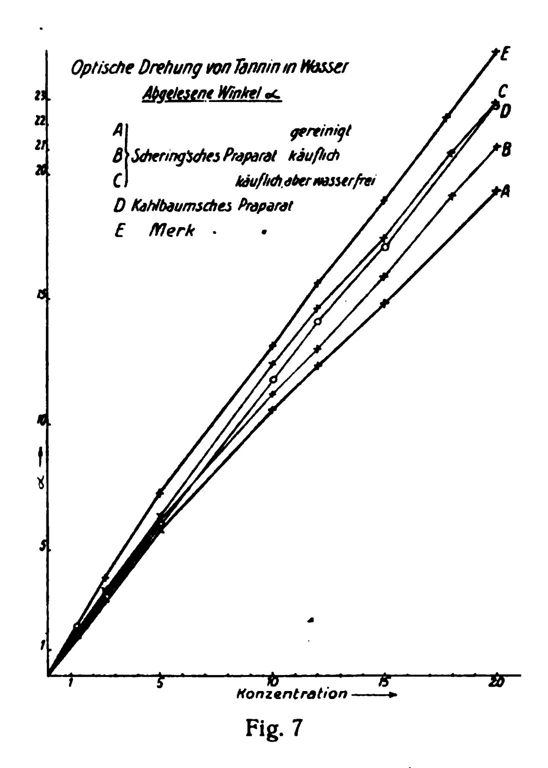


Fig. 7

Sodann geht aus der Figur hervor, daß auch die Krümmung der Kurve für Merck'sches Tannin (Kurve E) am stärksten ist, während

die Kurve für das Kahlbaum'sche Präparat (Kurve D) nur wenig von einer geraden Linie abweicht.

e) Von besonderem Interesse erschien nun eine Untersuchung des Konzentrationsfaktors bei Tannin in solchen Lösungsmitteln, in denen es im Gegensatz zu Wasser molekular gelöst ist, d. h. normale Molekulargewichte ergibt usw.[1])

Zur Verwendung kamen Aethylalkohol, und zwar einerseits als ca. 94prozentiger (Dichte 0,8083), andererseits als absoluter Alkohol (Dichte 0,7879), ferner Azeton (Kahlbaum, Dichte 0,7921) und Eisessig; letzterer Stoff ebenfalls in zwei Präparaten, einmal als käuflicher „absoluter" (von der Dichte 1,0497), sodann als absoluter Eisessig Kahlbaum (frei von Homologen).

Folgende Tabelle IX und Fig. 8 enthält die Resultate.

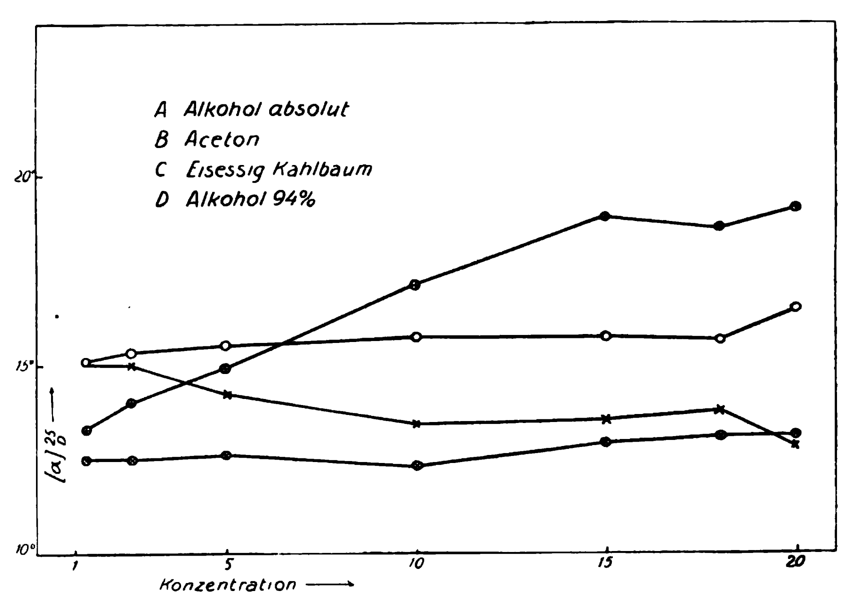


Fig. 8

Als das wichtigste Ergebnis kann angeführt werden, daß die optische Drehung von Tannin in den genannten organischen Lösungsmitteln praktisch unabhängig von der Konzentration ist. Die Konzentrationskurven sind mit großer Annäherung insgesamt horizontale Geraden. Als einzigen Unterschied zwischen den verschiedenen

[1]) Siehe E. Paternò, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 457 (1889); B. Held, Beitr. z. physik.-chem. Prüfung von Drogen (Diss., Leipzig 1908).

Tabelle IX

Optische Drehung von Tannin in organischen Lösungsmitteln.

Konzentration	Alkohol ca. 94 Proz. Dichte bei 25° 0,8083			Alkohol absolut Dichte bei 25° 0,7879			Aceton Dichte bei 25° 0,7921			Eisessig Dichte bei 25° 1,0497			Eisessig Kahlbaum frei von Homologen[1])	
Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	α	$[\alpha]_D^{25}$
1,25	0,8115	0,27	13,31	0,7905	0,30	15,18	0,7935	0,30	15,12	1,0526	0,38	14,44	0,33	12,53
2,5	0,8126	0,57	14,03	0,7918	0,61	15,41	0,7961	0,60	15,07	1,0549	0,66	12,51	0,66	12,51
5,0	0,8162	1,22	14,95	0,7951	1,23	15,47	0,7992	1,14	14,26	1,0562	1,29	12,21	1,33	12,60
10,0	0,8215	2,81	17,10	0,8002	2,53	15,81	0,8069	2,16	13,38	1,06196	2,30	10,83	2,62	12,34
15,0	0,8272	4,68	18,86	0,8064	3,80	15,71	0,8139	3,34	13,46	1,0677	3,10	9,67	4,15	12,95
18,0	0,8309	5,55	18,56	0,8100	4,56	15,64	0,8181	4,06	13,77	1,0705	3,74	9,71	5,03	13,06
20,0	0,83321	6,35	19,05	0,8169	5,35	16,37	0,8209	4,23	12,88	1,0737	4,12	9,59	5,65	13,15

[1]) Da es wegen der außerordentlichen Hygroskopizität des absoluten Eisessigs fast unmöglich ist, ohne spezielle Apparatur die Dichte genau zu bestimmen, so wurde hier zur Berechnung von $[\alpha]_D^{25}$ die Dichte des käuflichen absoluten Eisessigs benutzt.

Lösungsmitteln könnte man vielleicht anführen, daß die Azetonkurve, entsprechend der Wasserkurve, eine leise Neigung hat, in den kleinsten Konzentrationen nach oben zu gehen, während die umgekehrte Tendenz bei Alkohol und Eisessig konstatiert werden konnte. Indessen sind diese Abweichungen so klein, daß angesichts der experimentellen Fehlerquellen, wie Hygroskopizität usw., kein Wert darauf gelegt werden kann.

Sodann ist bemerkenswert, daß die spezifische Drehung in den genannten organischen Lösungsmitteln wesentlich kleiner ist als im Wasser. Die stärkste Drehung erfolgt noch in absolutem Alkohol (Durchschnitt: 16,55), dann folgt Azeton (Durchschnitt: 13,99), während Eisessig die schwächste Drehung zeigt (Durchschnitt: 12,73).

Im Vergleich zu den Drehungswerten in Wasser, die auch im ungünstigsten Falle stets über 40 betrugen, findet also in organischen Lösungsmitteln eine wesentliche Verminderung der Drehung statt.

Spalte I in Tabelle IX und Kurve D in Fig. 8 enthält noch die Messungen von Tannin in wasserhaltigem Alkohol. Hier ist zunächst, verglichen mit absolutem Alkohol, eine absolute Zunahme des Drehungsvermögens zu konstatieren. Dieses Verhalten war auch vorauszusehen, da die Drehung in Wasser ja wesentlich größer ist und man daher in einem Gemisch mittlere Werte erwarten kann. Besonders interessant und merkwürdig ist jedoch die Tatsache, daß die Drehung bereits in 94 Proz. Alkohol wiederum eine Konzentrationsvariabilität zeigt, bemerkenswerterweise aber im umgekehrten Sinne als beim Wasser. Die Kurve fällt bei kleinerer Konzentration, anstatt zu steigen. Die spezifische Drehung ist also bei kleiner Konzentration kleiner als bei großer. Natürlich wäre es von Interesse, die spezifische Drehung in Wasser-Alkoholgemischen ausführlicher zu untersuchen, ehe man weitgehendere Schlüsse aus diesem merkwürdigen Verhalten zieht. Die Regelmäßigkeit und Größe der Abnahme weist jedoch darauf hin, daß es sich hier nicht etwa um einen Versuchsfehler handelt.

Es sei hier erwähnt, daß die absolute Abnahme der spezifischen Drehung bei Tannin in organischen Lösungsmitteln bereits bekannt war (nicht jedoch die Konzentrationskonstanz). So fand z. B. E. Fischer und K. Freudenberg (l. c.) für Alkohol $[\alpha]_D^t = 18{,}45^0$ bei 1 Proz. Tannin, während die hier gefundenen Werte zwischen 19,05 — 13,31 schwanken; es geht hieraus sowie aus dem von E. Fischer angegebenen spezifischen Gewicht hervor, daß von diesem Forscher anscheinend noch wasserhaltiger Alkohol verwendet wurde. Dem ent-

spricht der etwas höhere Drehungswert von E. Fischer, der zwischen dem des absoluten Alkohols und dem des Wassers zu erwarten ist, wie die Versuche mit 94prozentigem Alkohol zeigen. Analog scheint auch der für Essigsäure in der Literatur angegebene Wert (19,4°) an einem wasserhaltigeren System gefunden worden zu sein als bei vorliegenden Versuchen, die für $[\alpha]_D^{25}$ einen Wert zwischen 9,59—14,44° ergaben.

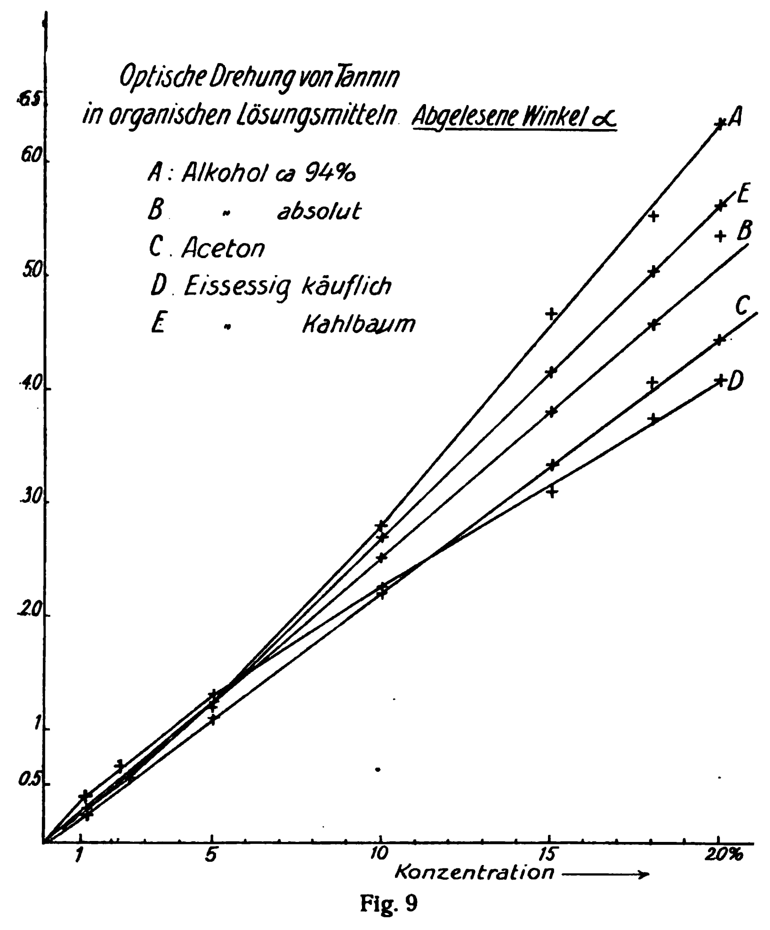


Fig. 9

In Fig. 9 ist der Einfluß der Konzentration bei dem Scheringschen Tannin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln graphisch dargestellt. Es sind hier nur die direkt gemessenen Winkel eingetragen worden.

Vergleicht man das Verhalten der spezifischen Drehung des Tannins bei wechselnder Konzentration mit dem Verhalten anderer gelöster Stoffe, so ist bekanntlich auch bei vielen echten Lösungen

eine Konzentrationsvariabilität bekannt[1]). Es entspricht das Verhalten des Tannins in Wasser dem am häufigsten vorkommenden Fall insofern, als auch bei anderen Stoffen meist eine Zunahme der Drehung mit abnehmender Konzentration gefunden wurde. Dagegen nimmt wässeriges Tannin wegen der beschriebenen ungewöhnlichen Größe dieser Konzentrationsvariabilität eine besondere Stellung ein. Was andererseits das analoge Verhalten kolloidgelöster Stoffe anbetrifft, so habe ich für diesen Vergleich brauchbare größere Konzentrationsreihen nicht finden können.

f) Es erscheint von einigem Interesse, die Werte des spezifischen Drehungsvermögens mit den Molekulargewichten des Tannins in den entsprechenden Lösungsmitteln zu vergleichen[2]). Dies ist in folgender Tabelle geschehen:

Tabelle X

Lösungsmittel	Spezifische Drehung	Molekulargewicht
		kolloid (nach Reinigung usw.) zwischen
Wasser	49,35—87,50	714 und 2383
Alkohol	13,35—19,05	?
Azeton	12,88—15,12	774—852
Eisessig, käuflich	9,59—14,44	441—705

Aus der Tabelle ergibt sich die interessante Parallele, daß das spezifische Drehungsvermögen um so größer ist, je größer das Molekulargewicht des Tannins ist; das kolloide Tannin hat bei weitem das größte Drehungsvermögen. Die übrigen Lösungsmittel ordnen sich in derselben Reihenfolge nach ihren Molekulargewichten wie nach ihrem Drehungsvermögen[3]).

---

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalischchemische Tabellen (Berlin 1912).

[2]) Die Molekulargewichte sind der Arbeit von B. Held (l. c.) entnommen.

[3]) In einer soeben erschienenen Arbeit gelangen E. Paternò und G. Salimei (Koll.-Zeitschr. **13**, 81 [1913]) zu dem Schlusse, daß ihre früheren Molekulargewichtsbestimmungen an Tannin in Eisessig irrtümlich seien und daß im absoluten Eisessig, der unter allen möglichen Kautelen hergestellt und verwendet wurde, Tannin wie im Wasser kolloid sei. Bei ihren früheren Messungen und ebenso bei denen von Held (l. c.) und P. Walden (l. c.) ist also offenbar wasserhaltiger Eisessig oder wasserhaltiges Tannin verwandt worden, so daß sich hieraus ein ganz besonderes Verhalten von Essigsäure-Wasser-Gemischen ergeben mußte. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung wären also sehr wünschenswert.

g) Zum Schlusse seien noch einige Zahlen gegeben, welche den Einfluß wechselnder Temperatur auf die spezifische Drehung des Tannins demonstrieren mögen. Der zur Verfügung stehende Apparat besaß keine thermostatischen Einrichtungen, infolgedessen wurden die Polarimeter-Röhren vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann so schnell als möglich in den Apparat gelegt. Desgleichen geschah die Ablesung mit tunlichster Raschheit.

Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Tabelle XI

Temperatur Grad	10 Proz. Schering'sches Tannin (käuflich) Abgelesene Winkel				
10	10,40	10,64	11,00		
16	10,80	11,00	11,12		
20	11,08	10,80			
30	11,36	11,72	10,80		
40	12,00	11,32	11,60	11,36	
50	11,20	11,68	11,52	11,30	11,36

Die optische Drehung nimmt also mit steigender Temperatur zu. Die Variation ist indessen eine nur geringe, so daß jedenfalls bei den vorliegenden Untersuchungen eine spezielle Rücksicht auf sie nicht genommen zu werden braucht.

Kapitel 6.

Innere Reibung.

a) Die innere Reibung von Tanninlösungen ist anscheinend noch nie untersucht worden; jedenfalls finden sich in der Literatur keine Angaben über diese Eigenschaft. Andererseits ist die innere Reibung gerade bei Lösungen, die sich in kolloidem Zustand befinden oder ihm doch nahe kommen, eine besonders interessante Eigenschaft[1]). An ihr pflegen die Uebergangserscheinungen zwischen kolloiden und molekularen Systemen besonders hervorzutreten. Es kann an dieser Stelle nur eine Auswahl der Messungen gegeben werden, weitere Versuchsdaten finden sich im II. Teil dieser Arbeit.

[1]) Siehe die Sitzung der Faraday'schen Gesellschaft, welche sich ausschließlich mit der Viskosität der Kolloide befaßte. Koll.-Zeitschr. 12, 5. (Faraday-) Heft (1913).

b) Zur Messung diente das bekannte Kapillarviskosimeter von Wilhelm Ostwald in der gebräuchlichen Montierung (Glasthermostat, Toluolregulator, Stoppuhr mit $^1/_5$ Sekunden usw.). In den folgenden Tabellen ist vorwiegend die „relative Reibung" in bezug auf die Reibung des Wassers bei der Versuchstemperatur mitgeteilt worden.

Ist t_0 die Ausflußzeit zwischen den beiden Marken der Normalflüssigkeit, deren spezifisches Gewicht s_0 und deren Reibungskoeffizient η_0, so verhalten sich die entsprechenden Werte t, s und η für die Tanninlösungen wie $\eta : \eta_0 = \frac{s . t}{s_0 \, t_0}$, oder es ist: $\eta = \eta_0 \frac{s t}{s_0 \, t_0}$, wo man für η_0 die Einheit setzt. Gelegentlich wurden auch nur die Durchflußzeiten angegeben.

Die Durchflußzeiten des Wassers bei 25° in den benutzten Viskosimetern betrugen 54 resp. 69 Sekunden. Dies sind etwas kleinere Durchflußzeiten als die gewöhnlich benutzten[1]). Indessen wurden diese Viskosimeter benutzt, um auch die höheren Konzentrationen des Tannins mit einem und demselben Viskosimeter messen zu können. Wie nachstehend näher gezeigt wird, sind bei höheren Konzentrationen die Viskositäten so stark, daß sich Durchlaufszeiten von einer $^1/_4$ Stunde und mehr auch bei diesem kleinen Viskosimeter ergaben.

Wie genau reproduzierbar die einzelnen Messungen trotz dieses Umstandes waren, möge folgendes Beispiel zeigen: Es wurden zwei zu verschiedenen Zeiten neu hergestellte 25prozentige Tannin-Lösungen in Essigsäure viskosimetrisch bestimmt, und zwar in zwei verschiedenen Viskosimetern. Es ergab sich für die erste Lösung und das erste Viskosimeter eine relative Viskosität von 16,08, für den zweiten Versuch eine Viskosität von 15,93.

Es sei vorweggenommen, daß die Lösungen des Tannins sowohl in Wasser wie in organischen Lösungsmitteln bemerkenswerter Weise keine oder nur geringfügige Alterserscheinungen zeigten, speziell bei der Meßtemperatur von 25°, d. h. daß sich die Viskosität der Lösungen nicht wesentlich mit dem Alter änderte. Genaueres hierüber wird im kolloidchemischen Teil dieser Arbeit mitgeteilt werden.

Es wurde viskosimetrisch speziell das Schering'sche käufliche Tannin untersucht.

c) Tabelle XII und Kurve Fig. 10 A zeigen zunächst den Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung des wässerigen Tannins.

---

[1]) Ostwald-Luther-Drucker, Handbuch f. physik.-chem. Messungen, 3. Aufl. (Leipzig 1910), 231.



Tabelle XII

Viskosität des Tannins in wässerigen Lösungen bei 25° und verschiedenen Konzentrationen.

Konzentration Proz.	Ausflußzeit in Sekunden	Dichte	η	Konzentration Proz.	Ausflußzeit in Sekunden	Dichte	η
30,0	417,2	1,1191	6,756	7,5	61,1	1,0297	1,161
27,0	254,4	1,097	4,039	3,75	59,3	1,0153	1,112
22,5	176,2	1,0875	2,772	1,875	57,1	1,0076	1,062
20,0	137,2	1,079	2,142	0,9375	55,3	1,0036	1,025
18,0	113,6	1,071	1,761	0,469	54,4	1,0017	1,007
15,0	101,4	1,0595	1,554	0,2344	54,4	1,0008	1,006
12,0	95,8	1,0476	1,453	0,1172	54,2	1,0005	1,001
10,0	84,0	1,0392	1,263				
Ausflußzeit für Wasser allein 69,3″				Ausflußzeit für Wasser allein 54,3″			

Dichte des Wassers bei 25° = 0,997 25

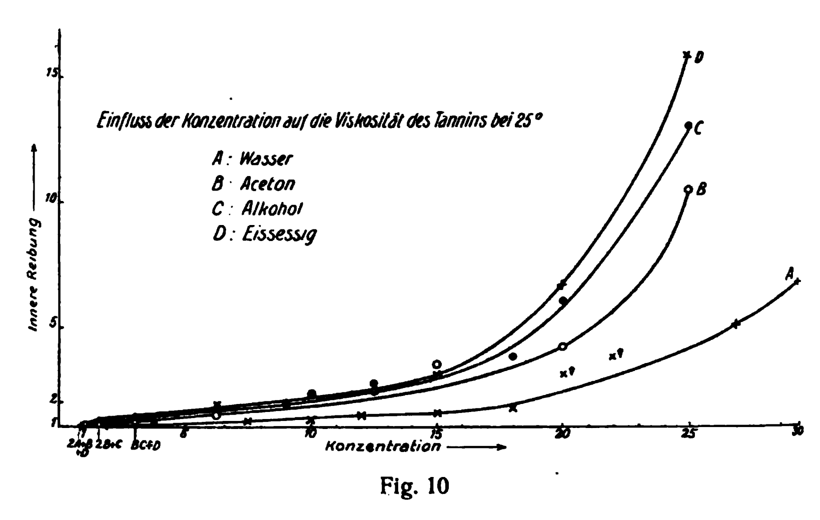


Fig. 10

Es ergibt sich, daß die Viskosität von wässerigen Tanninlösungen bis zu einem Gehalt von 10—12 Proz. nur um weniges (0,1—0,2) höher ist als die innere Reibung des reinen Wassers. Die Kurve steigt nur ganz allmählich und praktisch fast linear in diesem Konzentrationsgebiet. Von 18 Proz. an findet ein größerer Anstieg der Viskosität statt. Innerhalb eines Gebietes von 2—4 Proz. (zwischen 18—22 Proz.) steigt die innere Reibung sofort auf das Doppelte und mehr derjenigen des Wassers und ist bei ca. 30 Proz. ungefähr 9 bis 10 mal so groß. Bei 30 Proz. sind die Lösungen schon äußerst zähflüssig (Durchlaufszeit 7—8 Minuten) und bei ca. 50 Proz. erhält man bereits Systeme, die kaum mehr aus dem Reagenzrohr herauslaufen. Bei 60 Proz. und mehr aber entstehen, wie bereits erwähnt wurde, Gallerten.

Das Verhalten der Viskosität bei variierender Konzentration — plötzlicher Anstieg in einem gewissen kritischen Konzentrationsgebiet — erinnert deutlich an das Verhalten emulsoider Kolloide[1]). So findet bekanntlich z. B. bei Gelatine-Lösungen bei der Konzentration 2—3 Proz. ein solcher plötzlicher Anstieg statt, der von diesen Konzentrationen an aufwärts die Gelatinierung ermöglicht. Von der Konzentrationskurve der Gelatine usw. unterscheidet sich die Viskositätskurve des Tannins nur insofern, als der plötzliche Anstieg nicht bei derartig niedriger, sondern erst bei mittleren Konzentrationen eintritt. Es kann hierin wieder ein Hinweis auf die Mittelstellung

[1]) Ausführlicheres über diese Viskositätscharakteristika kolloider Systeme siehe Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 3. Aufl. (Dresden 1912).

Tabelle XIII
Viskosität des Tannins in organischen Lösungsmitteln bei 25°.
Verschiedene Konzentrationen.

Alkohol 94 Proz. Dichte: 0,8083 Ausflußzeit: I. Viskosimeter: 87″ II. Viskosimeter: 108″,1				Azeton. Dichte: 0,7921 Ausflußzeit: I. Viskosimeter: 27″ II. Viskosimeter: 33″,4				Eisessig. Dichte: 1,0497 Ausflußzeit: I. Viskosimeter: 67″,2 II. Viskosimeter: 85″			
Konzentration Proz.	Dichte	Ausflußzeit Sekunden	η	Konzentration Proz.	Dichte	Ausflußzeit Sekunden	η	Konzentration Proz.	Dichte	Ausflußzeit Sekunden	η
0,78	0,8100	98,1	1,130	0,78	0,7930	27,1	1,011	1,0	1,0525	72,4	1,080
1,0	0,81126	99,1	1,143	1,0	0,7935	28,3	1,050	1,56	1,0530	82,1	1,225
1,56	0,8117	101,0	1,165	1,56	0,7942	29,3	1,091	3,125	1,055	97,4	1,456
3,12	0,8133	117,3	1,357	3,125	0,7962	31,4	1,169	6,25	1,058	128,1	1,922
6,25	0,8164	142,3	1,652	6,25	0,7999	40,3	1,507	*15,0	1,0677	255,0	3,052
* 9,0	0,8205	206,3	1,928	12,50	0,8104	65,0	2,463	*20,0	1,0737	560,0	6,739
*10,0	0,8215	244,0	2,284	*15,0	0,8139	115,0	3,53	25,0	1,0772	1053,1	16,08
12,5	0,8240	235,0	2,755	*20,0	0,8209	135,0	4,189	*25,0	1,0772	1320,0	15,93
*18,0	0,8312	405,0	3,835	25,0	0,8265	267,15	10,430				
*20,0	0,8332	634,0	6,032	*25,0	0,8265	305,0	10,49				
25,0	0,83532	1089,3	13,04								

* = II. Viskosimeter.

des wässerigen Tannins zwischen molekulardispersem und kolloidem System erblickt werden. Denn für gewöhnliche Lösungen ist ein viel stetigerer Anstieg der inneren Reibung charakteristisch.

d) In Tabelle XIII und Kurven Fig. 10B, C, D sind die entsprechenden Konzentrationskurven von Schering'schem Tannin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wiedergegeben worden.

Zunächst ergibt sich das interessante Resultat, daß bei gleichen Tanninkonzentrationen die organischen Tanninlösungen absolut höhere Viskositätswerte zeigen.

Sämtliche Kurven in organischen Lösungsmitteln beginnen bei den allerniedrigsten Konzentrationen über der Wasserkurve, und zwar ergibt sich die Reihe: Wasser, Azeton, Alkohol, Eisessig, wobei Eisessig die stärkste Viskosität zeigt.

Vergleicht man diese Reihenfolge z. B. mit der Reihenfolge der vier Molekulargewichte des Tannins in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Kapitel 5, Abschnitt f), so findet man eine gewisse Parallelität zwischen Molekulargewicht und Viskosität (und optischer Aktivität; siehe z. B. vorigen Abschnitt); je größer das Molekulargewicht, um so kleiner ist die Viskosität. Das gilt streng für Eisessig und Wasser, während bei Azeton und Alkohol die Plätze in der Viskositätsreihe vertauscht sind. Nun sind nach den bisherigen Literaturangaben die genaueren Werte der „Molekulargewichte" des Tannins in verschiedenen Lösungsmitteln noch sehr schwankend, so daß eine eingehendere Untersuchung dieses Parallelismus vielleicht auch die Stellung von Alkohol und Azeton modifizieren würde.

Weiterhin zeigen die Kurven Fig. 10, daß nicht nur die Viskosität des Tannins in organischen Lösungen absolut größer ist als in Wasser, sondern daß auch bemerkenswerterweise die Krümmung bei höheren Konzentrationen in ersterem stärker ist als in letzterem. Es ist von besonderem Interesse, daß sich der schwach wasserhaltige Alkohol auch insofern dem Wasser anschließt, als bei ihm die Krümmung etwas allmählicher verläuft als in Azeton oder Eisessig.

e) Den Einfluß der Temperatur auf die Viskosität sowohl von wässerigen Tanninlösungen als auch von Lösungen organischer Flüssigkeiten zeigen Tabellen XIV und XV und Kurve Fig. 11.

Es wurde bei drei verschieden konzentrierten wässerigen Tanninlösungen der Temperatureinfluß untersucht, während in organischen Lösungsmitteln nur 10 Proz.-Lösungen in Betracht gezogen wurden. Es sei bemerkt, daß die Viskositätsunterschiede zwischen den 1,25

und 5 Proz.-Lösungen, wie schon früher bemerkt, sehr klein sind und daß dementsprechend auch die bei variierender Temperatur erhaltenen Werte zusammenliegen, resp. nur unregelmäßige kleine Abweichungen von einander zeigen.

Tabelle XIV
Einfluß der Temperatur auf die Viskosität des Tannins in wässerigen Lösungen.

Konzentration 20 Proz.		Konzentration 5 Proz.		Konzentration 1,25 Proz.	
Temperatur Grad C	Ausflußzeit Sekunden	Temperatur Grad C	Ausflußzeit Sekunden	Temperatur Grad C	Ausflußzeit Sekunden
0—1,2	Erstarrung resp. Trübung	0	185,0	0	162,2
3,0	405,0	2,5	154,0	9,0	117,0
4,0	385,0	6,7	122,8	11,0	113,0
5,0	366,0	8,2	121,0	21,5	94,1
6,0	329,1	14,0	102,0	22,5	80,0
8,0	295,1	22,7	81,3	24,0	79,0
10,5	271,2	24,5	79,0	32,0	65,4
13,2	227,0	25,5	75,2	39,0	58,1
15,5	212,0	27,5	73,1	40,0	56,4
20,5	177,0	31,0	68,1	57,0	45,1
25,0	156,0	37,0	61,0	58,0	43,1
31,0	122,1			64,0	39,0
37,0	104,2			72,0	35,2

Es sind in Fig. 11 zum Vergleich noch einige Kurvenwerte der Temperatur und Viskosität des reinen Wassers eingetragen.

Es zeigt sich nun, daß die Viskositätszunahme mit abnehmender Temperatur bei den konzentrierten Tanninlösungen unvergleichlich größer ist als bei den verdünnteren.

Während bei dem gewählten Maßstab das reine Wasser den bekannten Viskositätsanstieg von ca. 2 Proz. pro Grad zeigt, nimmt die Viskosität, z. B. einer 20prozentigen Tanninlösung zwischen 3 bis 4°, statt um 2 Proz. um ca. 5 Proz. zu. Noch deutlicher zeigt der Verlauf der Kurven in Fig. 11 diesen Unterschied.

Besonders bemerkenswert ist aber, daß die Viskosität einer 20prozentigen Tanninlösung bei Temperaturen unterhalb 3° überhaupt nicht mehr mit dem Kapillarviskosimeter meßbar ist. Die Lösung erstarrt unter Trübung; sie bildet eine Art Gallerte. Diese abnorm steile Viskositätszunahme noch weit über dem Gefrierpunkt ist offenkundig ein Analogon zu dem Gelatinierungsvorgang typischer solvatisierter Emulsoide etwa von

der Art der Gelatine. Nur findet die Erstarrung, entsprechend dem nur beschränkt ausgeprägten kolloiden Charakter des Tannins, nicht schon bei Temperaturen von 10 oder 20° statt, sondern erst bei verhältnismäßig niedrigeren. Aehnlich verhält sich übrigens z. B. das natürliche Hühnereiweiß, das ebenfalls erst unterhalb 5° zu einer nicht merklich fließenden Gallerte erstarrt.

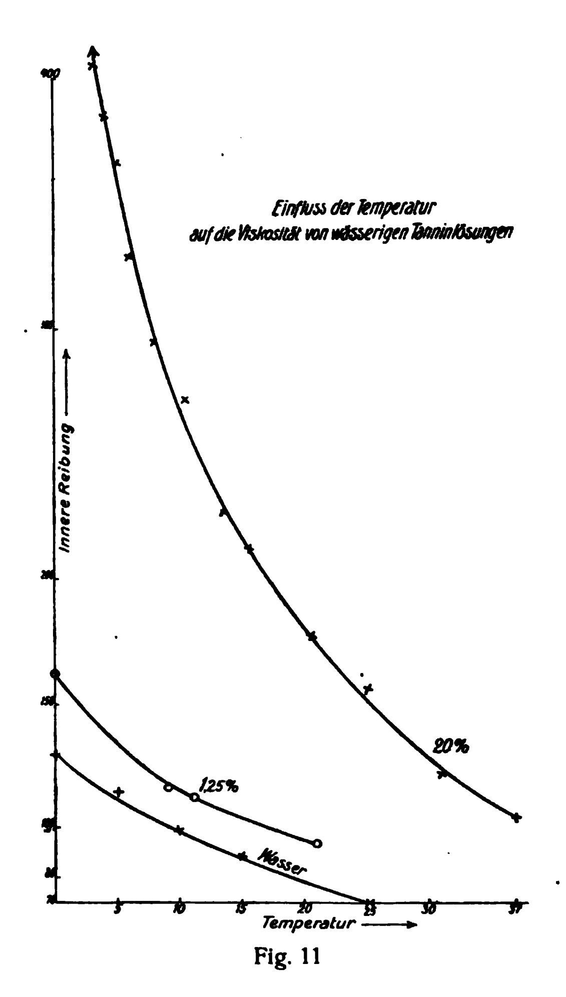


Fig. 11

In der Tabelle XV sind die analogen Daten für 10 Proz. Tannin in Azeton und Alkohol gegeben.

Eine Gelatinierung zeigen diese Lösungen bei der gewählten Konzentration auch nicht bei 0°. Durch qualitative Versuche wurde indessen festgestellt, daß auch eine 20 prozentige Alkohol-Lösung bei

Tabelle XV
Einfluß der Temperatur auf die Viskosität des Tannins in organischen Lösungsmitteln.

Azeton-Tannin 10 Proz.		Alkohol-Tannin 10 Proz.	
Temperatur Grad	Ausflußzeit	Temperatur Grad	Ausflußzeit
0	108,0	0	479,4
4,5	100,0	5	393,0
5	95,0	10,0	344,0
8,5	92,4	15,0	304,4
11,5	85,0	20,0	274,0
14,5	80,0	25,0	234,0
16,0	79,0		
25,0	72,0		

0° nicht zu einer Gallerte erstarrt, trotzdem, wie oben gezeigt wurde, bei 25° die Viskosität der Alkohollösungen absolut größer ist als die der wässerigen Lösungen. Man kann hieraus folgern, daß eine weitere Untersuchung dieses Punktes ein Schneiden der Temperatur-Viskositätskurven von alkoholischer und wässeriger Tanninlösung ergeben würde.

II. Teil.

Kolloidchemische Erscheinungen an Tanninlösungen.

Kapitel 7.

Bisherige kolloidchemische Untersuchungen am Tannin.

a) Der erste Forscher, der kolloidchemische Untersuchungen am Tannin anstellte, war bemerkenswerterweise Th. Graham[1]) selbst. Dieser Forscher ließ eine zweiprozentige Tanninlösung in einem Pergamentdialysator dialysieren und fand, daß von 100 g Lösung in je 24 Stunden folgende Gewichtsmengen hindurchdialysierten: 0,073, 0,040, 0,021, 0,024 und 0,024 g. „Wahrscheinlich waren die in den ersten Perioden durch Diffusion ausgetretenen Mengen vergrößert durch die Anwesenheit von etwas Gallussäure, welche, als eine

[1]) Wi. Ostwald's Klassiker Nr. 179 (Leipzig 1911).



Kristalloidsubstanz, ohne Zweifel durch Diffusion sehr rasch austritt. Die späteren Beobachtungen zeigen, daß Gerbsäure durch eine Pergamentpapierscheidewand etwa 200 mal weniger rasch hindurchgeht, als Chlornatrium unter gleichen Umständen, was die Konzentration der Lösung und die Temperatur betrifft. Die aus der Gerbsäurelösung ausgetretenen Diffusate gaben mit Leim einen Niederschlag und enthielten somit unveränderte Gerbsäure, doch wahrscheinlich auch einige Zersetzungsprodukte, die zu den Kristalloidsubstanzen gehören."

Später ist das dialytische Verhalten des Tannins von Löwe[1]), Walden[2]), Neuner und Stiasny[3]), Nierenstein und Spence[4]) sowie Iljin[5]) u. a. untersucht worden. Zum Teil verwandten diese Forscher die Dialyse nur zur Reinigung des Tannins insofern, als durch die Dialyse die leicht diffundierenden „Nicht-Gerbstoffe" entfernt wurden. Besonders bemerkenswert sind die Versuche von P. Walden (l. c.); dieser Forscher fand, daß, analog dem Grahamschen Versuch, ein Teil des Tannins als solches hindurchgeht, und daß die durchgegangene Fraktion eine geringere spezifische Drehung hat, als der im Dialysator verbliebene Teil.

b) Eine große Anzahl von Versuchen zur näheren Definition der Natur der Tanninlösungen bezieht sich auf die Molekulargewichte des Tannins in verschiedenen Lösungsmitteln. Untersuchungen über die Molekulargewichte des Tannins sind bereits von verschiedenen Forschern angestellt worden, u. zw. von E. Paternò[6]), Ssabanejeff[7]), P. Walden[8]), B. Held[9]), E. Fischer und K. Freudenberg[10]) und in allerneuester Zeit von E. Paternò und G. Salimei[11]).

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen, die, wegen der außerordentlichen Schwierigkeit mit völlig wasserfreiem Material zu arbeiten, noch heute nicht als endgültig anzusehen sind, besteht

---

1) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chem. **12**, 128 (1873).

2) P. Walden, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 3151 (1897); **31**, 3167 (1898).

3) F. Neuner und E. Stiasny, Ueber das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe. Collegium 1910, 129.

4) M. Nierenstein, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 3552 (1909).

5) L. Iljin, ibid. **42**, 1735 (1909).

6) E. Paternò, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 457 (1889).

7) Ssabanejeff, Journ. d. russ. chem. Ges. **22**, 104.

8) P. Walden, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 3167 (1898).

9) B. Held, Beitr. z. physik.-chem. Prüfung von Drogen (l. c.).

10) E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **45**, 921 (1912).

11) E. Paternò und G. Salimei, Koll.-Zeitschr. **13**, 81 (1913).

bekanntlich darin, daß Tannin in Wasser eine sehr bedeutende resp. unbestimmbare Höhe des Molekulargewichts zeigt. Besonders bemerkenswert ist, daß z. B. nach der Untersuchung von B. Held die Molekulargewichte des Tannins um so höher werden, je besser gereinigt das Tannin ist. So findet dieser Verfasser für Tannin mit zunehmendem Reinheitsgrade folgende Molekulargewichte mittels der Gefrierpunktserniedrigung:

Tannin pur. in Wasser	727
Tannin „Kahlbaum" in Wasser . . .	911,3
Tannin pur. pro analysi „Merck" . . .	1539
Gereinigtes Tannin (nach Methode Rosenheim und Schidrowitz) in Wasser .	2323

Dieses Verhalten ist genau dasselbe wie z. B. dasjenige des Glykogens nach Z. Gatin-Grużewska[1]). Während gewöhnliches Glykogen durchaus meßbare Aenderungen der Lösungsmittelkonstanten zeigt, sind bei dem besonders gereinigten kristallisierten Glykogen von Z. Gatin-Grużewska die beobachteten Aenderungen nicht größer als die Versuchsfehler, d. h. praktisch gleich Null. — Auch Tanninpräparate verschiedener Herkunft zeigen sehr erhebliche Variationen, wie P. Walden (l. c.), B. Held (l. c.) usw. fanden.

Es ist zurzeit nicht möglich ein sicheres Molekulargewicht für das natürliche Tannin in Wasser anzugeben. Für die synthetischen Präparate von E. Fischer und K. Freudenberg sind von letzteren Autoren anscheinend konstantere Molekulargewichte erhalten worden, wie aus den zitierten Arbeiten hervorgeht. Allerdings handelt es sich hier vielfach um Derivate mit salzhaltigen anorganischen Bestandteilen, so daß möglicherweise diese letzteren Bestandteile mit für die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung in Frage kommen könnten.

In organischen Lösungsmitteln wird bekanntlich das Molekulargewicht des Tannins immer wesentlich kleiner gefunden als in Wasser, und man ist seit der Untersuchung von E. Paternò (ältere Angaben von 1889 l. c.) gewöhnt, Tannin, z. B. in Eisessig, als molekular gelöst aufzufassen. Desgleichen ergeben auch die Zahlen von B. Held (l. c.) in Azeton und Eisessig Werte, die dem theoretischen Molekulargewicht des Tannins sehr nahe kommen. Bemerkenswerterweise kommen nun E. Paternò und G. Salimei in einer soeben erschienenen Arbeit (l. c.) zu dem Schlusse, daß völlig wasserfreies

[1]) Z. Gatin-Grużewska, Pflüger's Archiv für Physiologie, **102**, 569 (1904).

Tannin in gleichartigem Eisessig ebenso kolloid gelöst wird, wie in Wasser. Nur bei wasserhaltiger Essigsäure ergibt sich meßbare Gefrierpunktserniedrigung, und zwar scheint die größte Erniedrigung bei ungefähr 96prozentiger Essigsäure zu liegen (siehe die Kurven in der zitierten Arbeit).

c) Weitere qualitative Hinweise auf den kolloiden Zustand speziell der wässerigen Tanninlösungen werden gegeben durch die Fällbarkeit des Tannins mit Neutralsalzen. Diese Erscheinung ist seit langem bekannt und wird weiter unten geschildert werden. Jedoch kann die Fällung des Tannins mit Arsensäure sowie mit Säuren überhaupt nicht ohne weiteres als kolloidchemisches Charakteristikum angesehen werden; denn zu diesem Zweck könnte ebenso die „Löslichkeitssteigerung" des Tannins durch Zusatz von Alkali, Verwendung finden.

Von weiteren Eigenschaften, die qualitativ speziell für die Kolloidnatur der wässerigen Tanninlösungen sprechen, sind nach J. v. Schroeder[1]) die leichte Trübung auch der gereinigten wässerigen Lösungen, ferner die sehr geringfügige elektrische Leitfähigkeit anzuführen.

Kapitel 8.

Allgemeines Verhalten des Tannins bei der Dialyse.

a) Es erschien zweckmäßig, die klassische kolloidchemische Untersuchungsmethode, die Dialyse, noch einmal ausführlich auf Tanninlösungen anzuwenden.

Zur Methodik sei bemerkt, daß folgende Membranen angewandt wurden: verschiedene Sorten Pergamentpapier, Pergamenthülsen von Schleicher & Schüll, Pergamentschläuche (von Dr. Grübler), Kollodiummembranen und endlich speziell Fischblasen. Es wurden dialysiert nicht nur wässerige Tanninlösungen, sondern auch Lösungen von Alkohol und Azeton. An Apparaten wurden zum Teil der Schalen-Dialysator nach Graham, zum Teil neue Dialysiergefäße mit eingeschliffener Glaskappe zur Verhinderung des Verdunstens der organischen Lösungsmittel verwendet. In der Regel wurde die Dialyse der Tanninlösungen aseptisch durchgeführt, und zwar durch Zusatz von einigen Tropfen Toluol und Chloroform. Letzteres sammelt sich am Boden des Gefäßes, während ersteres an der Oberfläche

[1]) J. v. Schroeder, Zur Kenntnis des Gerbprozesses. (Dresden 1909.)



schwimmt. Diese Asepsis bei der Dialyse des Tannins ist von großer Wichtigkeit, da durch die Tätigkeit von Bakterien, Schimmelpilzen usw. sehr leicht eine Hydrolyse des Tannins eintritt, wodurch die Resultate unsicher werden.

Neben dieser durch Organismen bewirkten Hydrolyse des Tannins zeigt sich ferner in Tanninlösungen, trotz Gegenwart von Toluol und Chloroform, eine hydrolytische Spaltung während der Dialyse infolge der Membran, wie sie bereits von Franz Neuner und Edmund Stiasny[1]) gefunden worden ist. Es entsteht insbesondere Gallussäure, die bekanntlich in sehr kleinen Mengen in fast jedem Tanninpräparat nachgewiesen werden kann. Bei fast allen von mir untersuchten Tannin-Präparaten trat (bei der KCN-Probe) eine Farbänderung auf, die häufig eine ausgesprochen kirschrote Färbung erreichte. Man kann also annehmen, daß in jeder wässerigen Tanninlösung eine geringe Hydrolyse eintritt. Da nun allgemein die Hydrolyse mit steigender Menge des Lösungsmittels zunimmt, so kann auch bei der Dialyse eine Zunahme z. B. freier Gallussäure erwartet werden, wie dies tatsächlich auch gefunden worden ist.

Es erschien nun von vornherein von besonderer Wichtigkeit zu wissen, wie viel, z. B. bei einer mehrwöchigen Dialyse, freie Gallussäure gebildet wird, da ja letztere leicht durch den Dialysator hindurchgeht und somit diffusibles Tannin vortäuschen könnte. Aus einer Reihe von direkten Bestimmungen der Gallussäure im äußeren Dialysat ergab sich, daß bei den benutzten Zeiten (maximal ca. 1 Monat) der Betrag der gebildeten Gallussäure höchstens 10 Proz. des Tannins betrug.

Die Gallussäure wurde dabei nach der von Dreaper[2]) angegebenen Methode bestimmt, und zwar durch Titration mit $^1/_4$n $CuSO_4$-Lösung und Ausfällen der Gerbsäure durch eine 20prozentige Gelatinelösung.

Da eine spezielle Bestimmung des Gallussäuregehaltes nicht in jedem Falle angängig war, wurde der Gehalt von 10 Proz. Gallussäure durchweg als die maximalste Fehlergrenze angesehen, welche bei den Konzentrationsbestimmungen infolge der Hydrolyse auftreten konnte. Bei den genaueren, z. B. den polarimetrischen Messungen am dialysierten und dialysierenden Tannin, welche im folgenden

---

[1]) F. Neuner u. E. Stiasny, Collegium, Zentral-Organ d. Intern. Vereines der Leder-Industrie f. Chemiker Nr. 405, 137 (1910).

[2]) W. B. Dreaper, Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 412 (1893), und O. Dammer, Chem. Technologie 1, 688.



Abschnitt mitgeteilt werden, ist auf diesen Fehler nochmals genauer hingewiesen worden.

Es sei noch bemerkt, daß als Ausgangsmaterial stets das Schering'sche Präparat benutzt wurde.

b) Wie bereits Th. Graham, P. Walden u. a. fanden, zeigte sich, daß in der Tat ein beträchtlicher Anteil des wässerigen Tannins durch die Dialysator-Membran hindurchgeht. Bereits nach einigen Minuten kann bei nicht zu großer Menge von Außenflüssigkeit der Durchtritt des Tannins durch die Dialysiermembran an der Reaktion mit Eisensalzen erkannt werden. Die Geschwindigkeit, mit der die Tanninlösungen durch die Membranen getrieben werden können, hängt ab von der Natur der Dialysiermembran und von dem Lösungsmittel, in welchem Tannin aufgelöst wird, d. h. von seinem Dispersitätsgrad. Verschiedene Membranen ließen das Tannin verschieden schnell hindurch; bei weitem am schnellsten dialysierte es durch Fischblasen, am langsamsten durch die von Schleicher & Schüll bezogenen Hülsen. Ueber die relative Geschwindigkeit, mit der diese Dialyse erfolgt, gibt die nachstehende Tabelle XVI für wässerige Tanninlösung bei Anwendung verschiedener Membranen Aufschluß.

Tabelle XVI

Dialysationsgeschwindigkeit einer 10prozentigen wässerigen Tanninlösung durch verschiedene Membranen.

Zeit	Menge des hindurchgegangenen Tannins	
	Fischblase	Pergamenthülse Schleicher & Schüll
nach 30 Minuten	deutliche Färbung mit Eisensalzen	keine nachweisbare Reaktion auf Tannin
nach 2—3 Stunden	starke positive Reaktion	negativ
nach 10 Stunden	0,135 Proz.	positive Reaktion (nicht quantitativ meßbar)
nach 24 Stunden	0,289 Proz.	0,011 Proz.

Sowohl die innere Flüssigkeit der wässerigen Tanninlösung, wie auch das Wasser, in dem die Fischblasen resp. die Pergamenthülsen eingetaucht waren, wurden vor dem Versuch genau gemessen. Im allgemeinen sind etwa 20 ccm einer 10prozentigen wässerigen Tannin-

lösung hinzugefügt worden; die Menge des Wassers betrug 100 ccm. Die qualitative Reaktion ist mit Eisenammoniakalaun geprüft worden, während die quantitative durch Titration mit Permanganat unter Zusatz von Indigolösung ausgeführt wurde. Wie die vorstehende Tabelle zeigt, geht durch die Fischblase eine unvergleichlich größere Menge Tannin hindurch, und zwar ca. 20mal soviel, als durch die Pergamenthülse.

Die relative Dialysationsgeschwindigkeit des Tannins in organischen Lösungsmitteln, und zwar in Alkohol und Azeton, wurde ebenfalls eingehender geprüft. Es wurde sowohl mit Fischblasen wie auch mit Pergamenthülsen (Schleicher & Schüll) gearbeitet, und zwar wurden verschlossene Dialysiergefäße angewandt, um ein Verdunsten der betreffenden organischen Lösungsmittel zu verhindern.

Die folgende Tabelle zeigt die Menge des durch Pergamenthülsen getriebenen Tannins; als organische Lösungsmittel wurden Alkohol und Azeton benutzt; zum Vergleiche sind auch die Werte für die wässerige Tanninlösung beigefügt. Zu allen Versuchen mit Dialysierhülsen wurden gleiche Mengen konzentrierter Tanninlösungen angewandt.

Tabelle XVII

Dialysations-Geschwindigkeit einer 10prozentigen Tanninlösung in verschiedenen Lösungsmitteln und in Pergamenthülsen (Schleicher & Schüll).

Zeit	Mengen des hindurchgetretenen Tannins		
	Wasser Proz.	Alkohol 94proz. Proz.	Käufl. Azeton Proz.
nach 24 Stunden	0,011	0,038	0,042
nach 4 Tagen	0,0412	0,106	0,141
nach 6 Tagen	0,05	0,153	0,158
nach 9 Tagen	0,053	0,20	—
nach 16 Tagen	0,058	0,261	0,287
nach 26 Tagen	0,06	0,386	0,391

Es zeigt sich, daß in organischen Lösungsmitteln, d. h. in Lösungen, in denen Tannin molekular gelöst erscheint, die Geschwindigkeit, mit der die Tanninlösungen die Membranen durchlaufen, viel größer ist als diejenige des Tannins in wässeriger Lösung. Vom ersten bis zum sechsten Tage ist die Geschwindigkeit der organischen Tanninlösung etwa dreimal so groß wie im Wasser. Die intensiv gelbe

Farbe gibt ein gutes Kennzeichen für die Schnelligkeit der Dialyse in diesen Fällen. Vom sechsten bis siebenten Tage an beginnt die Durchlässigkeit der Membran (Pergament Schleicher & Schüll, bei der angegebenen Konzentration) für wässerige Lösungen ganz minimal zu werden, während die der organischen Lösungen immer größer wird.

Die Permeabilität durch die Membran ist bei der alkoholischen Tanninlösung ungefähr gleich derjenigen von Azeton.

Die Kurve Nr. 12 möge die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten veranschaulichen, mit welchen in organischen und wässerigen Lösungen das Tannin durch die Pergamenthülsen getrieben wird.

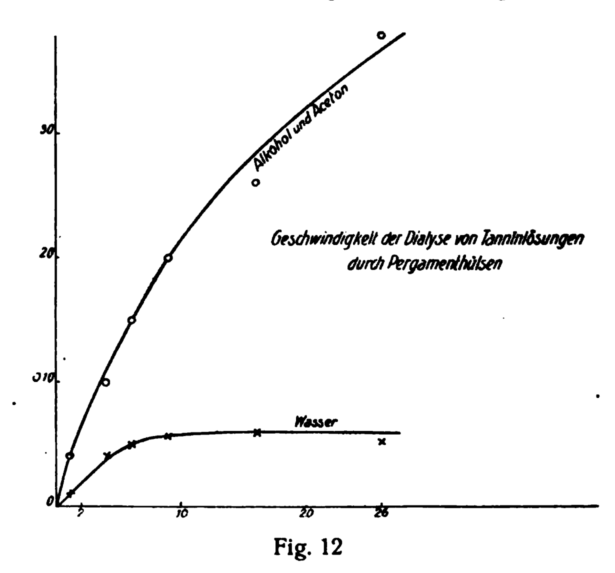


Fig. 12

Es wurden noch andere einzelne Versuche angestellt, um die Einflüsse von Konzentration und Dispersitätsgrad auf dieselben Erscheinungen zu untersuchen. Die verdünnten Lösungen, bis ungefähr 10 Proz., haben eine größere Dialysationsgeschwindigkeit als die stark konzentrierten. Es wurden dann gleich konzentrierte, dialysierte und und undialysierte Tanninlösungen untersucht und dabei gefunden, daß die dialysierten Tanninlösungen etwa dreimal schneller durch Membranen hindurchpassieren können, als die nichtdialysierten.

Es wurde auch die (als feststehend angenommene) Tatsache geprüft, ob das Tannin praktisch vollständig durch die Membranen hindurchwandern kann, oder ob ein Teil derselben zurückbleibt, der

nicht dialysabel ist. Eine zehnprozentige wässerige Tanninlösung wurde im Pergamentschlauche, dessen Zuverlässigkeit vorher geprüft wurde, am 17. Jan. 1913 unter Zusatz von Antisepticis dialysiert. Die äußere Flüssigkeit wurde, nachdem sie qualitativ resp. quantitativ auf Tannin geprüft worden war, stets nach 24 Stunden durch frisches Wasser (bekanntes Volum) ersetzt und weiter dialysiert. Die äußere Flüssigkeit enthielt am 1. März, also nach etwa 2½ Monaten, noch große Mengen Tannin, die aus dem Inneren des Dialysators stammten. Das gleiche wurde versucht mit einer 25 prozentigen alkoholischen Tanninlösung, die im verschlossenen Dialysator dialysiert und deren Hülse vorher auf ihre Durchgängigkeit geprüft wurde. Am 31. Jan. 1913 wurde die alkoholische Lösung zum Versuch aufgestellt; die Außenlösung wurde nach je zwei Tagen gewechselt, nachdem man auf Tannin geprüft hatte; sodann wurde sie durch neuen Alhohol ersetzt. Noch am 1. März 1913 befand sich in einen Volum von 100 ccm Außenflüssigkeit etwa 0,13 Proz. Tannin.

Es ergibt sich nun die wichtige Frage, ob diese durch den Dialysator hindurchgehende Substanz tatsächlich reguläres Tannin ist, oder ob nicht nur hydrolytisch gespaltene Gallussäure vorliegt. Nun wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß der Betrag der Hydrolyse bei aseptischer Behandlung und bei kürzerer Dialysedauer sehr klein ist, so daß auch im extremen Falle der Betrag von 10 Proz. Gallussäure in der Außenflüssigkeit im vorliegenden Versuche nicht überschritten wurde. Auf der andern Seite gelang es aber bei Anwendung kleinerer Außengefäße und bei einer Ausgangsflüssigkeit von ca. 20 Proz., Dialysate insgesamt von ca. 10 Gewichtsprozent und noch mehr zu erzielen. Dies bedeutet aber, daß die hindurchgegangene Substanz in keinem Falle ausschließlich aus Gallussäure bestanden haben kann.

Direkt bewiesen wurde nun die Tanninnatur des Dialysats auf folgende Weise:

Wie schon Th. Graham fand, fällt das Dialysat Gelatinelösung, was Gallussäure nicht tut. Sodann besitzt die Außenflüssigkeit ein deutliches optisches Drehungsvermögen, was bei der Gallussäure bekanntlich ebenfalls fehlt. (Ueber die Besonderheit der optischen Drehung von Tannindialysaten siehe Abschnitt 9.) Schließlich resultiert beim Eindampfen des Dialysates neben einer Abscheidung von Gallussäure noch ein amorphes Pulver, das in jeder Beziehung dem undialysierten Tannin gleicht, wie ebenfalls weiter unten noch näher gezeigt wird.

Es ergibt sich also der Schluß, daß Tannin auch imstande ist, durch Dialysatoren langsam hindurchzuwandern, mit anderen Worten, langsam zu diffundieren. Aus der Tatsache, daß in längerer Zeit und bei häufigem Wasserwechsel, dabei aber unter stark abnehmender Geschwindigkeit praktisch alles Tannin hindurchgetrieben werden kann, könnte man vielleicht schließen, daß während der Dialyse eine Aufspaltung größerer Tanninkomplexe („Polymolekeln") in kleinere stattfindet.

Auch die ultramikroskopischen Bilder von dialysiertem und nicht dialysiertem Tannin sprechen in diesem Sinne. (Siehe weiter unten.)

Kapitel 9.

Physikalischchemische Eigenschaften des dialysierenden (hochdispersen) Tannins.

Von besonderem Interesse erscheinen nun die Messung und der Vergleich der physikalischchemischen Eigenschaften des dialysierenden Tannins mit dem undialysierten Stoff. Solche Vergleichsmessungen wurden angestellt für die Dichte, die Polarisation und die Viskosität.

A. Dichte.

Die Bestimmung der Dichte erschien bei dem dialysierenden (Außenflüssigkeit) und nicht dialysierenden Tannin (innere Flüssigkeit) deshalb notwendig, um die Werte der spezifischen Drehung der Viskosität usw. bei dem hochdispersen Tannin ermitteln zu können.

Die Dichten wurden sowohl bei den dialysierenden wässerigen Tanninlösungen, wie auch bei den organischen (Alkohol und Azeton) bestimmt; gleichzeitig wurden die Dichten der normalen wässerigen Lösungen ermittelt. Bei den organischen Lösungsmitteln wurde die Dialyse nur mit Fischblasen ausgeführt. Dagegen wurden bei den wässerigen Lösungen zwei Sorten Pergamentpapier, und zwar eine dünne und eine etwas dickere, dann die Pergamenthülsen (Schleicher & Schüll) und endlich die Fischblasen verwendet.

Durch Anwendung kleinerer Außengefäße gelang es verschiedene Konzentrationen von dialysierenden und nichtdialysierenden Tanninlösungen zu erhalten. Diese Konzentrationen wurden aus dem äußeren oder inneren Raume durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt. Gleichzeitig wurde mit denselben Lösungen eine Dichtebestimmung

ausgeführt. Bei allen Versuchen wurde nur mit Schering'schem Präparat gearbeitet.

Wie Tabellen XVIII und XIX zeigen, sind die Unterschiede der Dichte in den verschiedenen Tanninlösungen sehr klein und nähern sich den Versuchsfehlern, so daß weitere Folgerungen an diese Differenzen nicht geknüpft werden sollen.

Uebrigens könnte man eine relativ große Dichte des Tannins in der Außenflüssigkeit erwarten, da die Elektrolyten gleichzeitig in besonderem Maße hindurchdiffundieren. Die Tatsache, daß umgekehrt die Dichte der Außenflüssigkeit bei den gleichen Tanninkonzentrationen meist sogar etwas kleiner ist als die entsprechende Dichte des normalen Tannins, zeigt, daß diese nur eine minimale Rolle spielen.

Tabelle XVIII

Dichte des dialysierten Tannins (Schering's Präparat) bei 25°.

A. Wässeriger dialysierender Teil (Außenflüssigkeit).

Pergamentpapier dünn		Pergamentpapier dick		Pergamenthülsen (Schleicher & Schüll)		Fischblasen	
Konz. Proz.	Dichte	Konz. Proz.	Dichte	Konz. Proz.	Dichte	Konz. Proz.	Dichte
0,08	1,0002	0,15	1,0005	0,89	1,0026	1,87	1,0069
0,1561	1,0004	0,29	1,0008	0,55	1,0019	2,25	1,008
0,28	1,0009	0,35	1,001	0,45	1,0007	2,97	1,012
0,30	1,0009	0,89	1,0029	0,31	1,0002	3,21	1,0122
0,70	1,0018	1,39	1,0049			8,70	1,0317
1,03	1,0032	3,21	1,0122			11,87	1,0399
1,98	1,0072	4,90	1,0187				
3,74	1,0137						

B. Wässeriger nicht dialysierender Teil (innere Flüssigkeit.

Pergamenthülse		Fischblasen	
Konzentration Proz.	Dichte	Konzentration Proz.	Dichte
1,29	1,00998	1,79	1,0173
5,10	1,0288	3,08	1,0209
8,53	1,0412	5,45	1,0267
13,11	1,06	6,98	1,0341
15,30	1,06986	8,20	1,03987
16,54	1,07194	10,90	1,04989
18,29	1,08643	12,87	1,0587

Tabelle XIX

Dichte des dialysierten Tannins (Schering'sches Präparat bei 25° in organischen Lösungsmitteln.

Dialysiermembran Fischblase.

Dialysierender Teil (Außenflüssigkeit)				Nicht dialysierender Teil (innere Flüssigkeit)			
Alkohol (0,8083)		Azeton (0,7921)		Alkohol		Azeton	
Konz. Proz.	Dichte	Konz. Proz.	Dichte	Konz. Proz.	Dichte	Konz. Proz.	Dichte
1,40	0,8462	2,10	0,7959	1,80	0,8479	3,40	0,7994
2,16	0,8513	3,25	0,7973	2,04	0,8481	7,05	0,8034
3,20	0,8654	4,01	0,7978	4,88	0,876	9,15	0,8099
4,92	0,8731	5,35	0,7982	8,20	0,8994	10,32	0,8102
5,79	0,8793	7,20	0,801	11,15	0,9172	12,40	0,8149
6,67	0,8839			16,24	0,9496		

B. Polarisation.

Die Untersuchung der Polarisation des dialysierenden Tannins (äußere Flüssigkeit) ergab besonders bemerkenswerte Resultate. Zunächst zeigte sich allgemein, daß das dialysierende Tannin wesentlich schwächer dreht als das unbehandelte rohe Tannin. Gleichzeitig stellte sich aber heraus, daß die spezifische optische Drehung des hochdispersen Tannins praktisch unabhängig von der Konzentration ist.

a) Es wurden verschiedene Konzentrationen von Tannin in Wasser hergestellt, und zwar von 5—30 Proz. Als Dialysiermembran wurden die vier oben angegebenen Membranen, d. h. die zwei Sorten Pergamentpapier, Pergamenthülsen und Fischblasen, angewandt. Als Dialysatoren dienten größere und kleinere Gefäße, um verschiedene Konzentrationen der dialysierenden Flüssigkeit zu erhalten und um eine Reihe von Werten in eine Kurve eintragen zu können. Die Dialyse wurde je nach der gebrauchten Konzentration längere oder kürzere Zeit in Gang gelassen, das Dialysat abpipettiert, titriert (mit $KMnO_4$) und dann polarisiert. Die Zeitdauer der Dialyse variierte je nach den gesuchten Konzentrations- und Polarisationsbedingungen zwischen 20 Stunden bis zwei Monaten.

Die Konzentrationen, bei denen die optische Drehung des Dialysats vorgenommen wurde, bewegten sich zwischen folgenden Werten:

Für dicke Pergamentmembran . . . . von 0,07—3,74 Proz.
Für dünne Pergamentmembran . . . . „ 0,15—4,90 „
Für Pergamenthülsen Schleicher & Schüll „ 0,08—0,89 „
Für Fischblasen . . . . „ 0,24—11,87 „

Wie oben im ersten Teil bemerkt wurde, spielen bei den kleineren Konzentrationen, von etwa 0,6 Proz. an abwärts, die Ablesungsfehler eine unvergleichlich große Rolle; selbst bei den Konzentrationsbestimmungen für ganz verdünnte Lösungen, etwa 0,07—0,1, kommen diese Fehler in Betracht. — Es sei noch erwähnt, daß jede Konzentrationsbestimmung selbständig erfolgte, und nicht etwa durch Verdünnen verschiedener Konzentrationen hergestellt wurde. Dies geschah zu dem Zwecke, damit die einzelnen Fehler bei der Bestimmung sich möglichst ausgleichen konnten.

Die folgende Tabelle XX und Kurve Fig. 13 zeigen das Verhalten des dialysierenden Tannins in wässeriger Lösung bei Anwendung verschiedener Dialysiermembranen.

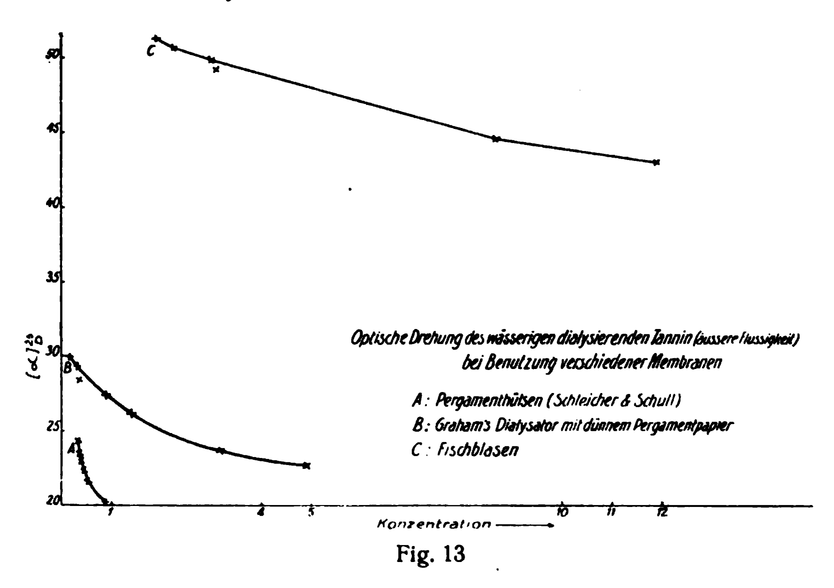


Fig. 13

Es zeigt sich also ein sehr deutlicher Einfluß der Dialysiermembran auf die optische Drehung des hindurchtretenden Tannins. Am wenigsten verändert wird die Drehung anscheinend beim Durchgang des Tannins durch Fischblase, die vermutlich also am durchlässigsten ist. Hier liegen die absoluten Werte der spezifischen Drehung noch in der Nähe der Werte des normalen Tannins. Dann ol gt in bezug auf die Erniedrigung der spezifischen Drehung dünnes

Tabelle XX

Optische Drehung des dialysierten Tannins (äußere Flüssigkeit) in Wasser bei verschiedenen Dialysiermembranen.

Pergament dick				Pergament dünn				Pergamenthülse				Fischblase			
Konz. Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Konz. Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Konz. Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$	Konz. Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$
0,08	1,0002	0,05	31,25	0,15	1,0005	0,09	30,00	0,31	1,0002	0,15	24,19	1,87	1,0069	1,93	51,25
0,28	1,0009	0,16	28,57	0,29	1,0008	0,17	29,28	0,34	1,0003	0,16	23,53	2,25	1,008	2,30	50,71
0,30	1,0009	0,17	28,33	0,35	1,001	0,20	28,54	0,39	1,0006	0,18	23,05	2,97	1,012	3,00	49,91
0,70	1,0018	0,39	27,80	0,89	1,0029	0,49	27,45	0,45	1,0007	0,20	22,20	3,21	1,0122	3,20	49,25
1,03	1,0032	0,54	26,13	1,39	1,0049	0,73	26,13	0,55	1,0019	0,24	21,77	8,70	1,0317	7,53	44,49
1,98	1,0072	0,96	24,08	3,21	1,0122	1,55	23,86	0,89	1,0026	0,36	20,16	11,87	1,0399	10,6	42,94
3,74	1,0137	1,65	21,75	4,90	1,0187	2,28	22,83								

Pergamentpapier, dickes Pergament und schließlich das dicke Pergament der Hülsen von Schleicher & Schüll. Man kann nach diesen Versuchen annehmen, daß der Grad der Undurchlässigkeit oder Dichte der Membranen, mit anderen Worten „die Siebwirkung" parallel geht mit der Erniedrigung der spezifischen Drehung des wässerigen Tannins,

b) Einen Vergleich der optischen Drehung des dialysierenden Tannins mit der des rohen Tannins enthält die folgende Tabelle XXI. Auch werden in dieser Tabelle die Werte der $[\alpha]_D^{25}$ für das unbehandelte Tannin in absolut alkoholischer Lösung bei den entsprechenden Konzentrationen angegeben.

Die in dieser Tabelle angeführten Werte sind durch Interpolation aus den entsprechenden Kurven erhalten worden.

Tabelle XXI
Vergleich der optischen Drehung $[\alpha]_D^{25}$ des dialysierenden und des rohen Tannins.

Konzentration Proz.	Dialysierendes Tannin in Wasser		Roh-Tannin (wässerige Lösung)	Roh-Tannin (abs. alkohol. Lösung)
	Pergament	Fischblase		
0,35	28,54	—	66,30	—
0,70	27,80	—	64,00	—
0,89	27,45	—	63,15	—
1,98	24,08	51,00	60,50	15,30
2,97	23,45	49,85	58,90	15,40
3,74	23,20	49,15	57,75	15,45
4,90	22,83	48,10	56,00	15,50
8,70	—	44,49	51,80	15,70
11,87	—	42,94	49,00	15,80

Es wird aus dieser Tabelle deutlich ersichtlich, daß die Werte des dialysierenden Tannins in Wasser (äußere Flüssigkeit) im allgemeinen kleiner sind als die des rohen Tannins in Wasser. Wie oben bei der Tabelle XX schon erwähnt wurde, unterscheiden sich die Werte des dialysierenden Tannins je nach der Dialysiermembran, und wenn wir die Werte der zweiten derjenigen der dritten Spalte gegenüberstellen, dann ergibt sich ein ganz enormer Unterschied bei einer und derselben Konzentration. Vergleichen wir die Werte der zweiten Hauptspalte mit derjenigen der vierten, so sehen wir, daß die Differenz klein ist, und daß sowohl das dialysierende Tannin durch Pergamentmembran wie auch das normale Tannin in Alkohol

viel kleinere $[\alpha]_D^{25}$-Werte zeigen als das normale Tannin in Wasser. Aber auch die Werte des durch Fischblase dialysierenden Tannins sind im allgemeinen um 7 — 9° kleiner als diejenigen des normalen wässerigen Tannins.

Das Resultat erscheint deshalb bemerkenswert, weil sich somit das dialysierende hochdisperse Tannin außerordentlich ähnlich erweist dem Tannin in organischen Lösungsmitteln, in denen bekanntlich Tannin ebenfalls als molekular oder doch jedenfalls als höher dispers als in Wasser angenommen wird, wie z. B. auch die Molekulargewichte zeigen.

Die spezifische Drehung des Tannins in organischen Lösungsmitteln ist, wie schon im ersten Teil gezeigt wurde, einerseits absolut kleiner als im Wasser, andererseits praktisch konzentrationskonstant. Diese Tatsache scheint die Annahme wesentlich zu stützen, daß bei der Dialyse eine Teilchenverkleinerung resp. eine Dispersitätserhöhung eintritt, oder aber eine Sortierung bereits in der Lösung vorhandener, verschiedener disperser Teilchen stattfindet. (Siehe auch die ultramikroskopischen Beobachtungen.)

c) Es wurde noch der im Innern des Dialysators verbleibende Teil des Tannins polarimetrisch untersucht; die folgende Tabelle XXII gibt darüber Auskunft. Die Resultate dieser Tabelle zeigen, daß auch hier die spezifische Drehung etwas abnimmt, und daß die Konzentrationsvariabilität geringer wird, wennschon eine kleine Zunahme der $[\alpha]$-Werte bei steigender Verdünnung auch hier noch beobachtet werden konnte. Das polarimetrische Verhalten des im Innern des Dialysators verbliebenen Tannins steht also in der Mitte zwischen dem Verhalten des überhaupt nicht behandelten und des diffundierten Tannins.

d) Die optische Drehung der Tanninlösung wurde auch in den organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Azeton untersucht. Es wurde durch Pergamenthülse und in geschlossenen Flaschen dialysiert. Tabelle XXIII gibt die Werte des dialysierten im Vergleich mit denen des nicht behehandelten Tannins.

Es ist aus dieser Tabelle zu ersehen, daß die Werte der spezifischen Drehung für das dialysierte Tannin in organischen Lösungsmitteln, sowohl im Außenraum wie auch im Innern des Dialysators, ähnlich sind denen des unbehandelten Tannins. Zwar scheinen die Werte des dialysierten etwas größer als die des normalen Tannins zu sein; diesen Unterschied kann man aber erklären durch die hier



Tabelle XXII
Optische Drehung des im Inneren des Dialysators verbliebenen Tannins.
Vergleich mit undialysiertem normalen Tannin.

Pergamenthülse					Fischblase				
Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$ dialysiert	$[\alpha]_D^{25}$ Vergleich: normal	Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$ dialysiert	$[\alpha]_D^{25}$ Vergleich: normal
18,29	1,08643	17,84	44,91	46,5	12,87	1,0587	13,45	43,29	49,35
16,54	1,07194	15,96	45,01	47,25	11,45	1,05	10,43	43,38	50,19
15,30	1,06986	14,80	45,20	47,62	10,90	1,04989	9,97	43,60	50,48
13,29	1,06014	12,91	45,82	49,12	8,75	1,0401	8,03	44,15	52,18
13,11	1,06	12,74	45,84	49,25	8,20	1,03987	7,56	44,35	52,60
9,08	1,0483	8,84	46,45	51,87	6,98	1,0341	6,45	44,69	53,72
8,53	1,0412	8,29	46,69	52,48	5,45	1,0267	5,05	45,15	55,32
6,24	1,03115	6,05	47,02	54,52	3,08	1,0209	2,81	46,09	58,80
5,10	1,02878	4,90	47,21	55,90	1,79	1,0173	1,69	46,34	60,90
1,84	1,01794	1,78	47,49	60,70	1,05	1,008	0,99	46,68	62,39
1,29	1,00998	1,24	47,64	62,19					

Tabelle XXIII
Optische Drehung des dialysierten Tannins in organischen Lösungsmitteln.
Vergleich mit dem unbehandelten normalen Tannin.

A. Alkohol 94 Proz. Spez. Gew. 0,8083.

Aeußere Flüssigkeit					Innere Flüssigkeit				
Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$ dialysiert	$[\alpha]_D^{25}$ undialysiert	Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$ dialysiert	$[\alpha]_D^{25}$ undialysiert
1,40	0,8462	0,36	15,19	12,82	1,80	0,8479	0,45	13,02	13,00
2,16	0,8513	0,56	15,23	13,12	2,04	0,8481	0,51	14,74	13,12
3,20	0,8654	0,83	14,99	13,70	4,88	0,876	1,22	14,91	14,30
4,92	0,8731	1,27	14,83	14,25	8,20	0,8994	2,22	15,08	15,01
5,79	0,8793	1,49	14,65	14,49	11,15	0,9172	3,11	15,20	15,58
6,67	0,8839	1,70	14,09	14,71	16,24	0,9496	4,76	15,43	15,80

B. Azeton. Spez. Gew. 0,7921.

Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$ dialysiert	$[\alpha]_D^{25}$ undialysiert	Konzentration Proz.	Dichte	α	$[\alpha]_D^{25}$ dialysiert	$[\alpha]_D^{25}$ undialysiert
1,94	0,795	0,47	15,24	15,12	3,40	0,7994	0,70	12,90	14,70
2,10	0,7959	0,51	15,26	15,05	7,05	0,8034	1,43	12,64	13,80
4,01	0,7973	0,95	14,86	14,51	9,15	0,8099	2,23	12,81	13,37
5,35	0,7982	1,22	14,27	13,95	10,32	0,8102	2,13	12,76	13,31
7,20	0,801	1,65	14,30	13,72	12,40	0,8149	2,55	12,57	13,10

besonders großen Versuchsfehler, da sowohl Alkohol wie auch Azeton während des Versuchs etwas Wasser aufnehmen.

Hier zeigen sich auch keine Unterschiede zwischen der dialysierenden (äußeren) und der nichtdialysierenden (innerhalb der Membran gebliebenen) Flüssigkeit.

e) Von besonderer Wichtigkeit erschien hier die genauere Berücksichtigung der Fehlerquelle, welche durch das Auftreten der nicht drehenden Gallussäure veranlaßt wird. Zunächst kann die Gegenwart der Gallussäure auf keinen Fall die Konzentrationskonstanz der spez. Drehung verursachen. Wohl aber bewirkt ihre Gegenwart, daß die berechneten Werte der spezifischen Drehung etwas kleiner sind als diejenigen, welche bei genaueren Konzentrationsangaben des Tannius erhalten werden. Da, wie oben erwähnt, diese Konzentrationsfehler im ungünstigsten Falle ca. 10 Proz. betragen, so ergibt sich also, daß die Drehungswerte des hochdispersen Tannins etwas höher sind als die angegebenen, und zwar um höchstens 10 Proz. Wennschon hiermit eine kleine Annäherung zwischen der Drehung von hochdispersem und grobdispersem Tannin bewirkt wird, so kann diese Fehlerquelle doch offenbar nicht den großen Unterschied zwischen den in Tabelle XXI (zweite und vierte Spalte) angegebenen Werten erklären.

f) Ein Beweis dafür, daß das dialysierte Tannin tatsächlich echtes, aber höher disperses Tannin ist, als das in der Ausgangslösung enthaltene, wird gegeben durch die Tatsache, daß es gelang, das dialysierte Tannin wieder rückgängig umzuwandeln in ein Tannin mit ungefähr den polarimetrischen Eigenschaften des unbehandelten Stoffes.

Es wurden zunächst versucht, durch Zusatz koagulierender Agenzien, wie Salze, Säuren usw., das spezifische Drehungsvermögen des dialysierenden Tannins gleichzeitig mit einer Vermehrung der Teilchengröße zu steigern. Mit einer 12 prozentigen Na Cl-Lösung wurden Tanninlösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt und polarisiert; gleichzeitig wurde bei der gleichen Konzentration die entsprechende Tanninlösung in destilliertem Wasser polarisiert. Die folgenden Zahlen geben die abgelesenen α-Winkel.

Das Resultat ist nicht so merkwürdig wie es im ersten Augenblick erscheint. Es gibt nämlich häufig Koagulationserscheinungen, bei denen nur eine Aggregation, nicht aber eine wirkliche Ver-

schmelzung oder Kondensation der Teilchen eintritt (z. B. bei Farbstoffen[1]), bei Schwefelsolen[2]), bei Selensolen[3]) usw.[4])

Tabelle XXIV

Konzentration Proz.	$[\alpha]_D^{25}$ in Wasser	$[\alpha]_D^{25}$ in NaCl-Lösung	Bemerkungen
20	17,93	18,01	Koagulation: bei Erwärmen und gleichzeitiger Polarisation bekommt man fast denselben Wert
12,5	13,25	13,39	Mit verd. HCl 13,20
5	1,55	1,57	
2,5	0,83	0,81	
1,25	0,51	0,50	Mit verd. HCl 0,55

Es erscheint durchaus nicht unmöglich, daß bei den genannten Zusätzen in den oben beschriebenen Versuchen nur eine Aggregation eintritt und infolgedessen die spezifische Drehung unbeeinflußt bleibt.

Wohl aber gelang es, dem dialysierten Tannin praktisch den früheren hohen spezifischen Drehungswert wieder zu erteilen dadurch, daß man dialysiertes Tannin auf dem Wasserbade eindampfte. Löste man den verbliebenen Rückstand wieder auf, so erhielt man für das spez. Drehungsvermögen nur wenig kleinere Werte, als für die Ausgangslösung festgestellt worden waren. Für die vorhandene kleine Differenz ist wohl in erster Linie die abgespaltene Gallussäure verantwortlich zu machen, deren Menge durch das Eindampfen natürlich eher vermehrt als vermindert wird.

Folgende Zahlen in Tabelle XXV mögen dieses Resultat belegen.

g) Ein weiterer Versuch, dessen Resultat ebenfalls für die Richtigkeit der Annahme spricht, daß wir es bei dem dialysierenden Tannin tatsächlich mit einem höheren dispersen Tannin zu tun haben, und

[1]) W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 625 (1913).
[2]) S. Odén, ibd. **82**, 78 (1913).
[3]) A. Gutbier, Kolloidchem. Beih. **4**, 413 (1913).
[4]) Siehe über Aggregation und Kondensation auch Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 3. Aufl. (Dresden 1913), 103 ff.

Tabelle XXV
„Kondensation" durch Eindampfen des dialysierenden Tannins (Schering).

Konzentration Proz.	Unbehandeltes Tannin	$[\alpha]_D^{25}$ Ursprünglich dialysierendes Tannin (nicht eingedampft)	$[\alpha]_D^{25}$ Eingedampftes dialysierendes Tannin
0,337	65,7	29,20	59,90 (?)
0,675	64,00	28,00	51,85
1,31	62,20	26,25	50,37
2,71	59,25	24,20	49,70

daß ein höherer Dispersitätsgrad eine kleinere spez. optische Drehung bewirkt, ist folgender:

Eine zehnprozentige wässerige Tanninlösung wurde mit fester NaCl bis zur Koagulation versetzt. Nach 24 Stunden hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, die überstehende Flüssigkeit ist von klarer goldgelber Farbe. Da nun im allgemeinen gröber disperse Kolloide leichter ausgefällt werden als höher disperse[1]), so konnte man annehmen, daß in dem Niederschlag das grobdisperse Tannin aggregiert war. Es wurde nun von beiden Fraktionen, dem koagulierten und dem nichtkoagulierten Tannin, die Konzentration und die spezifische Drehung bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgenden Zahlen enthalten:

Tabelle XXVI
Optische Drehung des fraktionierten Tannins durch NaCl.

Koaguliertes Tannin				Nichtkoaguliert			
Konz. Proz.	α	$[\alpha]_D^{25}$ koaguliert	$[\alpha]_D^{25}$ unbehandelt	Konz. Proz.	α	$[\alpha]_D^{25}$ koaguliert	$[\alpha]_D^{25}$ unbehandelt
5,03	5,60	56,07	61,0	2,83	2,60—2,80	48,93	65,50
8,55	8,59	48,3	52,20	6,20	5,70	45,30	54,60
12,30	11,13	43,09	49,00	7,10	6,45	43,90	53,75

Auch durch die Kälte fraktioniertes Tannin zeigt genau dasselbe Verhalten; eine zehnprozentige wässerige Tanninlösung wurde bei 0° etwa 48 Stunden stehen gelassen, dann die ausgeschiedene Masse in Wasser aufgenommen, titriert und polarisiert.

[1]) Siehe Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1909), 456; S. Odén, Der kolloide Schwefel (Upsala 1913).

Tabelle XXVII
Optische Drehung des fraktionierten Tannins durch Kälte.

Konzentration Proz.	α	$[\alpha]_D^{25}$ Fraktioniert	Unbehandelt
7,86	7,12	43,81	52,71
3,93	3,56	48,86	57,75

Wie die Tabelle XXVI zeigt, hat das leichter koagulierbare Tannin tatsächlich eine größere spezifische Drehung als das nicht ausgefällte. Auch diese Versuche sprechen offenbar im Sinne der obigen Annahme, um so mehr, als hier die Fehlerquelle der Gallussäure bei weitem nicht in dem Maße in Frage kommt, wie bei den dialytischen Versuchen. Bemerkenswert ist fernerhin, daß auch hier, ebenso wie bei den dialytischen Versuchen, beide Fraktionen eine kleinere spezifische Drehung aufweisen, als das unbehandelte Tannin (siehe Tabelle XXVI und XXVII). Man könnte dies vielleicht darauf zurückführen, daß durch die dehydratisierende Wirkung der Salze jedes einzelne Tanninteilchen kleiner wird als in rein wässeriger Lösung ohne Salz.

C. *Viskosität.*

Die Untersuchung der Viskosität des dialysierenden hochdispersen Tannins ergab, daß das Tannin in dem genannten Zustande die Viskosität des Wassers etwas weniger erhöht als unbehandeltes Tannin; jedoch sind die Unterschiede zu klein. Die einzelnen hier angegebenen Zahlen geben den x-Wert des dialysierten Tannins in Wasser im Vergleich mit dem unbehandelten:

Tabelle XXVIII
Viskosität des dialysierenden (außen) Tannins in Wasser bei 25°.
Vergleich mit dem unbehandelten Tannin.

Konzentration Proz.	Dialysierend η	Unbehandelt η
1,23	1,026	1,046
3,74	1,075	1,112
5,65	1,114	1,20
11,31	1,341	1,45

Im Sinne der vorgeschlagenen Annahme würden diese Zahlen den Schluß bedeuten, daß das Tannin mit steigendem Dispersitätsgrade weniger viskös ist. Nun ist mehrfach hervorgehoben worden, daß die Viskosität eines dispersen Systems von dessen Dispersitätsgrade derartig abhängig ist, daß bei mittleren Dispersitätsgraden ein Maximum der Viskosität eintritt [1]. Ein grobes Kolloid wird zunächst viskoser bei zunehmender Zerteilung; Beispiel: kolloider Schwefel nach S. Odén; auf der anderen Seite pflegt man bei hochmolekularen Stoffen eine Parallele zwischen Größe des Moleküls und Viskosität zu erwarten; z. B. bei den Salzen homologer Fettsäuren.

Das wässerige Tannin scheint zu der letzteren Art von dispersen Systemen zu gehören, bei denen also mit zunehmender Zerteilung wieder eine Abnahme der Viskosität eintritt. Es ist wiederum ein Zeichen dafür, daß wässeriges Tannin zu dem relativ hochdispersen Systeme gehört, mit anderen Worten Uebergangserscheinungen zur molekularen Lösung zeigt.

Kapitel 10.

Beobachtungen über Ultramikroskopie und Farbe der Tanninlösungen.

A. Gleichzeitig mit den ultramikroskopischen Beobachtungen seien einige Notizen über die makroskopischen Färbungen der verschiedenen Tanninlösungen mitgeteilt.

Tanninlösungen sind anscheinend noch nie ultramikroskopisch untersucht worden.

Zur Verwendung gelangte ein Spaltultramikroskop nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy, mit starker Bogenlampe (20 Ampere und 250 Volt), in der normalen Aufstellung von Zeiss.

a) Schering'sches Präparat. Wässerige Tanninlösung von 20 Proz. Im Lichtkegel der Lampe starker Tyndalleffekt; im Reagenzrohr: grünlich-gelblich-weiß.

Ultramikroskopisch: intensiver grünlicher Kegel mit ziemlich zahlreichen blitzenden Teilchen in mäßiger Brown'scher Bewegung.

Verdünnt: dasselbe Bild, nur Teilchen sehr viel weniger zahlreich, diffuser Kegel aber immer noch deutlich. Der diffuse grünliche Lichtkegel scheint wesentlich für das Ultrabild des Tannins zu sein, während die individuellen blitzenden Teilchen vermutlich Verunreinigungen darstellen.

---

[1]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **12**, 213 (1913).

b) Präparat Merck (wässerige 20prozentige Lösung). Tyndallkegel ähnlich wie Schering, vielleicht nicht ganz so stark.

Ultramikroskopisch: gelblich-grüner Kegel, dicht gefüllt mit zahlreichen kleineren Teilchen in Brown'scher Bewegung. Diese Teilchen sind aber kleiner als diejenigen im Präparat Schering.

Verdünnt: sehr schwacher, kaum erkennbarer diffuser Kegel, dafür aber zahlreiche einzelne Teilchen in lebhafter Brown'scher Bewegung. Das Ultrabild macht fast den Eindruck eines typischen Suspensoids, wie z. B. kolloiden Silbers. Das Merck'sche Präparat steht diesem Systeme jedenfalls viel näher als das Schering'sche.

c) Präparat Kahlbaum (wässerige 20prozentige Lösung). Grünlich-weißer Tyndallkegel sehr stark, am stärksten von den drei untersuchten Präparaten.

Ultramikroskopisch: außerordentlich intensiver grünlich-weißer diffuser Kegel mit zahlreichen auch größeren stark glänzenden Teilchen.

Verdünnt: grüner Kegel erhalten und immer noch zahlreiche Teilchen von sehr verschiedener Größe.

d) Einfluß von Zusätzen. Zur Verwendung kam Scheringsches Präparat.

Bei Zusatz von Salzsäure verschwindet zunächst der gelbgrünliche diffuse Kegel, resp. wird viel lichtschwächer. Gleichzeitig vermehrt sich die Anzahl der Teilchen; es entstehen große Flocken, Koagulation. Bei Zusatz von Natriumhydroxyd nimmt die Anzahl der Teilchen ab, andererseits wird aber der diffuse Kegel sichtbarer und ist von intensiverer grünlicher Färbung. Bei Zusatz von NaCl wird der diffuse Kegel undeutlich, es treten neben zahlreichen kleineren auch größere Teilchen auf. (Koagulation.)

e) Tannin in organischen Lösungsmitteln. 1. Alkoholische Lösung (Schering'sches Präparat, zehnprozentig). Deutlicher Tyndallkegel; im Ultramikroskop gelblicher, mit größeren Teilchen mäßig versehener diffuser Kegel.

Verdünnt: gleiches Bild; Kegel deutlich erhalten; Teilchen viel weniger zahlreich (offenbar Verunreinigungen).

2. Tannin in Azeton gelöst (Schering'sches Präparat, zehnprozentig). Sehr starker Tyndallkegel.

Ultramikroskopisch: lebhafter gelbgrüner diffuser Kegel mit blitzenden, unregelmäßig größeren Teilchen. Sehr lebhafte Brown'sche Bewegung.

f) Dialysierendes Tannin (Schering'sches Präparat, zehnprozentig). Hierunter wird das durch den Dialysator hindurch-

gegangene Tannin verstanden. Tyndallkegel vorhanden, aber ganz wesentlich schwächer als bei den nichtdialysierenden Präparaten.

Ultramikroskopisch: diffuser, außerordentlich gleichmäßig gefärbter graugrüner Kegel mit nur wenigen, unregelmäßigen größeren Teilchen. (Offenbar Verunreinigungen.)

Verdünnt: diffuser grünlicher Kegel bleibt erhalten, kaum eine Verunreinigung der Teilchen; außerordentlich reines Ultrabild!

g) Nichtdialysierendes Tannin: der nach mehrwöchentlicher Dialyse im Inneren des Dialysators verbliebene Teil. Jetzige Konzentration ca. 10 Proz.; Tyndallkegel deutlich, aber schwächer als das unbehandelte Schering'sche Tannin, dagegen stärker als das hindurchgegangene Tannin.

Ultramikroskopisch: starker weißgrüner Kegel mit mäßig vielen ungleich großen Teilchen. Das Ultrabild ist viel ähnlicher dem dialysierenden als dem nichtbehandelten rohen Tannin. Dasselbe Bild bietet sich bei größerer Verdünnung.

h) Zusammenfassend kann man sagen, daß alle untersuchten Tanninpräparate sowohl in Wasser als in organischen Lösungsmitteln, dialysierende und nichtdialysierende usw., sich ultramikroskopisch als kolloid erwiesen. In allen Fällen ist zum mindesten ein deutlicher diffuser Kegel zu beobachten, auf dessen Vorhandensein in diesem Zusammenhange mehr Wert zu legen ist, als auf das Vorhandensein einzelner erkennbarer Teilchen.

Am höchsten dispers erscheinen nach dem ultramikroskopischen Befund das dialysierende und merkwürdigerweise auch das nichtdialysierende Tannin (innere Flüssigkeit), insofern, als in diesen beiden Fällen die geringste Anzahl größerer Teilchen und die größte Intensität und Gleichmäßigkeit des diffusen Kegels zu beobachten ist.

Ein deutlicher Parellelismus zwischen dem ultramikroskopischen Bild und z. B. dem optischen Drehungsvermögen läßt sich nicht feststellen. Zwar scheint es in wässeriger Lösung, als ob eine Tanninlösung um so stärker dreht, je schwächer der diffuse Kegel ist und je mehr das Tannin in Form von definierten Ultramikronen auftritt. So dreht das Merck'sche Präparat von allen wässerigen Lösungen am stärksten und zeigt gleichzeitig den schwächsten diffusen Kegel, dafür aber eine ganze Anzahl Ultramikronen. (Suspensoides Ultrabild.) Auf der anderen Seite besitzt die dialysierende wässerige Tanninlösung die kleinste spezifische Drehung und enthält gleichzeitig die wenigsten Ultramikronen, besitzt aber den intensivsten diffusen Kegel.

Ebenso gilt diese Parallele gewissermaßen für wässerige Tanninsole, wenn auch nur in erster Annäherung. Die Ultrabilder in organischen Lösungsmitteln sind zu unbestimmt, um mit Erfolg hier zum Vergleich herangezogen werden zu können.

B. Bezüglich der Farbe der verschiedenen Tanninlösungen sei noch ergänzend bemerkt, daß ein qualitativer Vergleich zweifellos eine Aehnlichkeit der Färbungen von dialysierendem wässerigen Tannin und dem ebenfalls hochdispersen Tannin z. B. in Alkohol zeigte, allerdings unter der Voraussetzung gleicher Konzentrationen.

Beide Lösungen sind mehr rötlichbraun und insbesondere dunkler und tiefer gefärbt als gleichkonzentrierte Lösungen von gewöhnlichem Tannin. Ebenso besteht bei alkoholischen Tanninlösungen eine Verstärkung der Färbung, gleichzeitig aber auch eine dem grünlichen Tone zuneigende Farbänderung. Natürlich wäre es wünschenswert, diese qualitativen Befunde noch quantitativ zu untersuchen; jedenfalls sind die beschriebenen Erscheinungen auffallend.

Schließlich seien noch einige Bemerkungen über die allgemeine Absorption, d. h. die Undurchsichtigkeit der verschiedenen Tanninpräparate gemacht, die sich insbesondere bei der Polarimetrie konzentrierterer Tanninlösungen zeigte.

Zur Polarisation kann man je nach der Sorte des Tannins eine gewisse Konzentration benutzen, über welche man jedoch nicht hinausgehen darf, wenn man die Lösung polarisieren will. Für Tannin Oesinger und die von Grübler & Co. bezogene Sorte müssen die Konzentrationen ganz niedrig sein (ungefähr 5 Proz.), um an dem Apparat noch deutlich ablesen zu können (trotzdem der Beckmann'sche elektrolytische Zerstäubungs-Intensivbrenner zur leichten und deutlichen Ablesung sowie zur Feststellung des optischen Ueberganges sehr gut geeignet ist).

Die Tanninsorte Schering läßt sich dagegen noch bei 20 Proz. gut messen. Bei keiner Tanninsorte in Wasser lassen sich jedoch die abgelesenen α-Werte für Konzentrationen über 20—22 Proz. beobachten; ebenso können in Alkohol usw. höhere Konzentrationen wie 20 Proz. nicht benutzt werden. Bei diesen Konzentrationen kann man nur mit dem 0,5 dm-Rohr resp. mit noch kleinerem beobachten. Unter eine Konzentration von 1,25 Proz. kann man bei molekularen Lösungen (in Alkohol, Azeton usw. und im 2 dm-Rohr) nicht gehen, da hier keine Unterschiede mehr nachweisbar sind. Bei diesen kleinen Konzentrationen kann man aber auch nicht mit längeren Röhren arbeiten, da schon bei dem 2 dm-Rohr die intensive

Farbe des Tannins in molekularer Lösung das Ablesen erheblich beeinträchtigt.

Es geht daraus hervor, daß die allgemeine Lichtschwächung in molekulardisperser Lösung zweifellos stärker ist als in kolloiden Tanninlösungen.

Kapitel 11.

Weitere kolloidchemische Erscheinungen am Tannin.

In diesem letzten Kapitel sei noch kurz eine Reihe weiterer kolloidchemischer Erscheinungen beschrieben, die sich zum Teil nebenbei ergaben und eines gewissen Interesses nicht entbehren; jedoch werden dieselben noch einer weiteren Untersuchung unterzogen werden müssen, um als endgültig festgestellt gelten zu können.

A. Alterserscheinungen.

Für typische Kolloide sind bekanntlich charakteristisch die sogenannten Alterserscheinungen oder auch die Hysteresis. Man versteht darunter Aenderungen ihres Zustandes, die spontan, d. h. ohne erkennbare Ursachen, mit der Zeit eintreten und im engsten Anschluß daran die spontanen Nachwirkungen, welche eine vorhergehende thermische usw. Behandlung auf die Eigenschaften des Kolloids ausübt.

Es zeigte sich nun, daß beim Tannin solche Alterungs- und Nachwirkungserscheinungen in nur sehr geringfügigem Maße vorhanden sind. Dies entspricht offenbar wiederum gut dem auch sonst festgestellten Uebergangscharakter der Tanninlösungen.

a) Zunächst wurde das normale Tannin auf Alterungserscheinungen untersucht. In der Tabelle XXIX sind die Ergebnisse einiger Versuche über den Einfluß des Alters auf die Polarisation wiedergegeben. Aus derselben geht hervor, daß der spezifische Drehungswinkel ganz unabhängig von den Alterserscheinungen bleibt. Die minimale Steigerung oder Herabsetzung des $[\alpha]_D^{25}$ sind infolge der durch Ablesen bedingten Fehler usw. entstanden.

Sodann wurde das dialysierende wässerige Tannin (äußere Lösung) auf Alterungserscheinungen untersucht. Die Resultate sind in Tabelle XXX enthalten.

Aus den Zahlen derselben scheint eine kleine Zunahme der Drehung des dialysierenden Tannins mit der Zeit hervorzugehen. Es ist bemerkenswert, daß die Abweichungen (abgesehen von sehr

langen Versuchszeiten) sämtlich im Sinne einer Erhöhung der $[\alpha]_D^{25}$-Werte liegen; eine Abnahme der Drehung innerhalb der ersten vier Tage ist jedenfalls nicht beobachtet worden. Dies weist darauf hin, daß trotz der Kleinheit der beobachteten Veränderung ihr Sinn auf die Konstanz der Zunahme mit der Zeit deutet.

Diese Versuche würden zwanglos einer spontanen Kondensation des hochdispersen Tannins entsprechen und damit eine gewisse Parallele zu den Eindampfversuchen bilden.

Tabelle XXIX

Konzentration Proz.	Erste Ablesung	$(\alpha)_D^{25}$ nach 5 Stunden	nach 3 Tagen	nach 10 Tagen	nach 1 Monat
0,5	77,85	77,88	77,89	77,91	77,90
1,0	71,87	71,69	71,86	71,80	71,86
2,0	69,45	69,49	69,47	69,59	69,55
5,0	58,12	58,08	58,12	58,14	58,10
10,0	53,08	53,11	53,05	53,10	53,06

Tabelle XXX

Konzentration Proz.	$(\alpha)_D^{25}$ Erste Ablesung	nach 3 Tagen	Konzentration Proz.	$(\alpha)_D^{25}$ Alterserscheinung	nach
0,29	0,13	0,21	11,35	10,56	24 Stunden
7,09	6,60	6,80		10,93	2 Tagen
11,03	10,00	10,08		10,99	4 Tagen
				10,68	6 Tagen
				10,77	21 Tagen

Was den Einfluß von Zusätzen auf die Alterungserscheinung für normales Tannin bei der Polarisation anbetrifft, so ergaben sich bei Anwendung von Na Cl, verd. Salzsäure und Alkali keinerlei merkliche Einwirkung.

b) Bei dem Versuch Alterserscheinungen viskosimetrisch nachzuweisen, ergab sich folgendes: Wässerige normale Tanninlösungen zeigen praktisch konstantere Viskosität auch nach längerer Zeit. So betrug die Durchlaufszeit bei einem 20 prozentigen Tannin ursprünglich 117,0 und nach 17 Std. 116,8; für ein 10 prozentiges Tannin ursprünglich 100,1 und nach 10 Std. 99,3.

Aehnliches ergab übrigens auch die Untersuchung von alkoholischen Tanninlösungen.

Dagegen wurden bei Salzzusätzen etwas stärkere Variationen der Viskosität mit der Zeit beobachtet, offenbar im Zusammenhange mit den beginnenden Koagulationserscheinungen dieser Salze usw. So ergab z. B. bei einer 2,5 prozentigen Tanninlösung, welche mit NaCl versetzt war, die Durchlaufszeit 70″,0 (ursprünglicher Wert) und nach 20 Stunden 84″,0. Für ein 20 prozentiges Tannin, welches mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzt wurde, beträgt die ursprüngliche Durchlaufszeit 192″,0 und nach 17 Stunden 195″,0.

Besonders häufig tritt bei den genannten Salzzusätzen zunächst ein kleiner Anstieg der Viskosität auf, dem sodann ein Abfall folgt.

B. Weitere Beobachtungen über den Einfluß von Zusätzen.

Die Polarisation des normalen wässerigen Tannins bleibt beim Zusatz von Neutralsalzen fast unverändert, selbst in Konzentrationen, welche die Lösung bereits trüben, d. h. koagulieren. So hatte eine wässerige Tanninlösung von 10 Proz. den Anfangswert 51,14, und nach Zusatz von fester NaCl ergab sich der Wert 51,05. Die Aenderungen sind jedenfalls zu klein und zu unregelmäßig, um ihnen erhebliche Bedeutung zuzumessen.

Was den Einfluß der Zusätze auf die Viskosität anbetrifft, so ergeben die Zahlen der Tabelle XXXI wenigstens einige qualitative Hinweise. Es wurden bei einer bestimmten Ausflußzeit stets zwölfprozentige Salzlösungen (bei variierender Tanninkonzentration) angewandt.

Es zeigt sich, daß Salze wie Natriumnitrat die Ausflußzeit praktisch unbeeinflußt lassen. Aehnliches gilt auch für NaCl, wenn man die an und für sich schon größere Ausflußzeit der reinen Salzlösung berücksichtigt. Andererseits erhöhen Ammoniumsulfat, insbesondere aber $MgSO_4$ ganz erheblich die Auslaufszeit, selbst bei Berücksichtigung der etwas höheren Ausflußzeiten der reinen Salze. Bei Zusatz von etwas HCl nimmt die Ausflußzeit des wässerigen Tannins

stärker ab, als der Verdünnung entspricht. So z. B. sank eine etwa 19 prozentige Tanninlösung, die ursprünglich die Durchlaufszeit 153,0 hatte, nach Zusatz von Säure (HCl) auf 146,0. (Hier trat eine Trübung ein, die beim Schütteln wieder verschwand.)

Tabelle XXXI

Konzentration des Tannins Proz.	Ausflußzeiten (Sekunden)				
	Wasser allein : 67,4	NaCl (12%)-Lösung : 76,4	Natriumnitrat : 69,4	$(NH_4)_2SO_4$: 77,2	$MgSO_4$: 89,0
	Tannin ohne Salzzusatz	Tannin mit NaCl	Tannin mit $NaNO_3$	Tannin mit $(NH_4)_2SO_4$	Tannin mit $MgSO_4$
1,25	69,0	78,4	71,0	80,0	90,0
2,5	71,0	81,4	75,1	82,0	92,4
5,0	76,3	90,1	79,0	89,2	100,0
10,0	90,0	108,2	95,4	106,2	123,0
20,0	161,1	185,4	161,0	192,0	238,3

Andererseits stieg eine gleichartige Tanninlösung bei Zusatz einiger Tropfen NaOH von 153 auf 179,3.

Bemerkt sei noch, daß die Viskositätserhöhung durch Alkalizusatz, ebenso wie die dunklere Färbung alkalischer Tanninlösung, analog sind dem höheren Viskositätswerte und der dunkleren Färbung des hochdispersen dialysierenden Tannins.

C. Einige Koagulationsversuche.

Anhangsweise seien noch einige Angaben über Koagulationsversuche von Tanninlösung mit Neutralsalzen gemacht. Wegen ihres nur halbquantitativen Charakters mögen einige kurze Bemerkungen genügen.

Im allgemeinen ergab sich das bekannte Verhalten, daß z. B. Sulfate in kleineren Konzentrationen wie Chloride fällen. Als besonders interessant sei aber hervorgehoben, daß die Konzentration des Kolloids, d. h. die Tanninkonzentration, einen deutlicheren Einfluß auf die Koagulierbarkeit der Lösungen ausübte, als man sonst bei Kolloiden zu finden gewöhnt ist. Und zwar zeigte sich, daß die konzentrierten Tanninlösungen deutlich leichter, d. h. durch kleinere

Salzkonzentration ausfällbarer waren, als die verdünnteren. So wird z. B. eine 20 prozentige Tanninlösung in Gegenwart von 12 Proz. NaCl sofort ausgeflockt, während dies bei einer zehnprozentigen Lösung jedenfalls makroskopisch und im Verlauf einiger Stunden nicht nachweisbar ist. Dieses Beispiel zeigt den erheblichen Einfluß der Tanninkonzentration auf die Koagulierbarkeit. Die Beziehung zwischen Kolloid- und Koagulatorkonzentration ist eine derartig deutliche, daß man umgekehrt das Koagulationsvermögen eines Salzes bestimmen kann durch Aufsuchen der Tanninkonzentration, bei der gerade eine (oder keine) Fällung eintritt. So wird durch 24 Proz. $MgSO_4$ eine zehnprozentige Tanninlösung ausgeflockt, während bei der entsprechenden Konzentration von NaCl oder $NaNO_3$ die Tanninlösung einen Gehalt von 15—20 Proz. haben muß, um ausfällbar zu sein. Eine weitere Untersuchung dieses interessanten Zusammenhanges wäre gewiß von großem Interesse.

Derartige mannigfaltige Koagulationsversuche, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, wurden angestellt zum Vergleich der Koagulierbarkeit von normalem und von dialysierendem wässerigen Tannin. Es zeigte sich, daß das höher disperse Tannin bei derselben Konzentration eine bemerkbar größere Salzmenge zur Fällung brachte, als die normale gröber disperse Lösung. So war bei einer 15 prozentigen dialysierten Tanninlösung durch Zusatz einer 24 prozentigen $MgSO_4$-Lösung keine Fällung entstanden, während unter genau denselben Verhältnissen das rohe Tannin ausgeflockt wurde.

D. Beobachtungen über das Verhalten wässeriger Tanninlösung beim Eindampfen.

Dampft man eine normale (unbehandelte) wässerige Tanninlösung auf dem Wasserbade ein, so verdickt sie sich zusehends und durchläuft nacheinander die Stadien einer flüssigen und festen Gallerte bis zu der Beschaffenheit eines lack- oder harzartigen Körpers. Besonders charakteristisch ist dabei, daß während keines Stadiums irgendeine Trübung der Lösung eintritt, sondern daß vielmehr das Präparat bis zu dem Stadium der Lufttrockene seine Durchsichtigkeit beibehält.

Ganz anders verhält sich das dialysierende (hochdisperse) Tannin. Hier tritt während des Eindampfens je nach der erreichten Konzentration regelmäßig eine Trübung auf, die unter Umständen bis zur deutlichen Niederschlagsbildung anwachsen kann.

Es ist nun von Interesse, zunächst nach der chemischen Natur dieses Niederschlages zu fragen. Am nächstliegenden erscheint hier die Annahme hydrolytisch abgespaltener Gallussäure, die bekanntlich eine wesentlich geringere Löslichkeit besitzt als Tannin. In der Tat ergab die Prüfung des Niederschlages mit KCN eine deutliche positive Reaktion auf Gallussäure. Desgleichen zeigte die polarimetrische Untersuchung der wässerigen Lösung eines solchen isolierten Niederschlages keine oder nur spurenweise Drehung. Dieser Befund bestätigt also ganz besonders die Auffassung, daß es sich hier um die optisch inaktive Gallussäure handelt. Allerdings liegt auch die Möglichkeit anorganischer Verunreinigungen vor.

Eine qualitative Analyse des auf dem Papierfilter erhaltenen Niederschlages ergab die Gegenwart im wesentlichen von Erd- und Alkalierdmetallen, jedoch nur in sehr kleinen Mengen. Gelegentlich erfolgte diese Gallussäureabscheidung auch, nachdem das eingekochte noch klare Präparat bereits abgekühlt und einige Stunden sich selbst überlassen worden war. Das eigentümliche seidenartige Aussehen des Niederschlages beim Umrühren und ferner die sandartige Beschaffenheit beim Berühren mit dem Glasstab legte die Vermutung nahe, hier einen kristallinischen Niederschlag, vermutlich von Gallussäure, vor sich zu haben. In der Tat ergab die Prüfung mit dem Polarisationsmikroskop, welche unter Leitung des Herrn Prof, Nacken im Mineralogischen Institute der Universität ausgeführt wurde, zwar schwache, aber doch unverkennbare Doppelbrechung. Soweit die Gestalt der sehr kleinen Teilchen erkennbar war, zeigte sie ungefähr die Form rhombischer Täfelchen.

Als eine besonders merkwürdige Erscheinung bei dieser spontanen Niederschlagsbildung während des Eindampfens der dialysierenden Lösungen, sei hervorgehoben, daß durch Zusatz von normaler unbehandelter Tanninlösung diese Trübung resp. Niederschlagsbildung ganz erheblich verzögert resp. beschränkt werden konnte. Bei den minimalen Unterschieden in den Viskositätswerten kann diese Erscheinung vermutlich nicht durch eine Vermehrung der inneren Reibung erklärt werden, sondern es scheint hier eine Wirkung des normalen, vielleicht stärker hydratisierten Tannins auf die Gallussäure vorzuliegen, die etwa den bekannten Schutzwirkungen entspricht.

Zusammenfassung.

Als die wichtigsten Resultate der vorliegenden Untersuchungen erscheinen die folgenden:

1. Tannin hat keine begrenzte Löslichkeit, und zwar weder in Wasser noch in Alkohol. Es besteht also mit anderen Worten von beiden Seiten kein erreichbares Lösungs-Gleichgewicht, sein Verhalten ähnelt vielmehr den Lösungserscheinungen emulsoider Kolloide wie der Eiweißkörper.

2. Die Dichte des wässerigen Tannins ist eine lineare Funktion der Konzentration. Die Dichten verschiedener Tanninpräparate zeigen untereinander minimale Differenzen. Alle Präparate zeigen in H_2O die lineare Konzentrationsfunktion von der Form: $d^t_{Tn} = d + K.C.$ Die Dichte des Tannins in organischen Lösungsmitteln nimmt bei Konzentration bis zu 20 Proz. ebenfalls linear mit der Konzentration zu. Die Temperaturkurve der Dichte zeigt eine allmähliche Krümmung zur Temperaturachse.

Das wässerige Tannin ähnelt in bezug auf die Dichte mehr einem suspensoiden Kolloid.

3. Der Wert der spezifischen Drehung steigt erheblich mit der Verdünnung bei wässerigen Tanninlösungen sowohl bei gereinigtem wie bei unbehandeltem Tannin. Die verschiedenen Tanninpräparate zeigen qualitativ dasselbe Verhalten, wenn auch quantitativ Verschiedenheiten bestehen. Die kleinste Konzentrationsvariabilität tritt auf beim Präparat Merck, während das Tannin Schering in der Mitte steht.

Die spezifische Drehung des Tannins in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Azeton und Eisessig) ist praktisch nur wenig variabel mit der Konzentration; der Wert der spezifischen Drehung in diesen Lösungsmitteln ist wesentlich kleiner als in Wasser.

Die Reihenfolge der $[\alpha]$-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln ist anscheinend dieselbe wie die Folge der Molekulargewichte. Das spezifische Drehungsvermögen ist um so größer, je höher das Molekulargewicht ist.

Die optische Aktivität nimmt zu mit abnehmendem Dispersitätsgrade, falls Tanninsysteme mit verschiedenen Dispersionsmitteln verglichen werden.

4. Die Viskosität von wässerigen Tanninlösungen bis zu einem Gehalt von 10—12 Proz. ist nur um ca. 0,1—0,2 höher als die innere Reibung des reinen Wassers. Von ca. 18 Proz. an findet ein größerer Anstieg der Viskosität statt. Bei 30 Proz. ist die Vis-

kosität neun- bis zehnmal so groß wie die des Wassers, und bei 60 Proz. entstehen Gallerten. Bei gleicher Tanninkonzentration zeigen die organischen Lösungen absolut höhere Viskositätswerte als die wässerigen. Sämtliche Viskositätskurven in organischen Lösungsmitteln beginnen schon bei den allerniedrigsten Konzentrationen über der Wasserkurve, und zwar ergibt sich die Reihe: Wasser, Azeton, Alkohol, Eisessig, wobei Eisessig die stärkste Viskosität zeigt. Je größer das Molekulargewicht des Tannins ist, um so kleiner erscheint die Viskosität, es besteht also eine gewisse Parallelität resp. Reziprozität zwischen Molekulargewicht, optischer Aktivität und Viskosität.

Die Viskositätszunahme mit abnehmender Temperatur ist bei der konzentrierten Tanninlösung unvergleichlich größer als bei der verdünnteren. Die Viskosität einer 20 prozentigen Tanninlösung ist bei Temperaturen unter 3° überhaupt nicht mehr mit dem Kapillarviskosimeter meßbar. Dagegen erstarrt eine 20 prozentige alkoholische Tanninlösung noch nicht bei 3°, trotzdem bei höheren Temperaturen die Viskosität der alkoholischen Lösung größer ist als die der wässerigen Lösung.

5. Es entsteht infolge der hydrolytischen Spaltung Gallussäure, zum Teil durch Organismen bei der Dialyse, zum Teil durch die Wirkung der Membran auch unter aseptischen Bedingungen. Bei der Dialyse geht ein beträchtlicher Anteil des wässerigen Tannins durch die Membranen hindurch. Die Geschwindigkeit, mit der die Tanninlösung durch Membranen getrieben werden können, hängt ab von der Natur der Dialysenmembran, von dem Lösungsmittel und dem Dispersitätsgrade des Tannins. Durch Fischblase gehen unvergleichlich größere Mengen Tannin hindurch (20 mal soviel) als durch Pergamenthülsen von Schleicher & Schüll.

Die Durchlässigkeit der Membranen für organische Tanninlösungen ist in den ersten Tagen dreimal so groß wie in Wasser, später beginnt die Geschwindigkeit bei den wässerigen Lösungen ganz minimal zu werden, während die der organischen Lösungen immer größer wird.

Die dialysierenden Tanninlösungen (äußere Flüssigkeit) gehen bei gleicher Konzentration etwa dreimal schneller durch Membranen als die nichtdialysierenden.

Tannin ist imstande praktisch vollständig durch Dialysiermembranen langsam zu diffundieren.

Die Dichte des dialysierenden Tannins ist etwas kleiner wie normal.

Das dialysierende Tannin dreht wesentlich schwächer als unbehandeltes Tannin. Seine spezifische optische Drehung ist eben-

falls praktisch unabhängig von der Konzentration und erweist sich als außerordentlich ähnlich dem Verhalten von Tannin in organischen Lösungsmitteln.

Die Dialysiermembran hat großen Einfluß auf die optische Drehung des hindurchtretenden Tannins. Am wenigsten wird die $[\alpha]_D^t$ verändert bei Fischblase, die am durchlässigsten ist. Es folgt in bezug auf die Erniedrigung der $[\alpha]_D^t$-Werte: dünnes Pergamentpapier, dickes Pergamentpapier und schließlich Pergamenthülsen von Schleicher & Schüll.

6. Es gelang, dem dialysierenden Tannin durch Eindampfen auf dem Wasserbade praktisch die frühere spezifische Drehung wieder zu erteilen. Das bei kleineren Neutralsalzzusätzen ausfallende Tannin hat einen größeren $[\alpha]_D^t$-Wert als das durch höhere Salzkonzentrationen resp. gar nicht ausgefällte Tannin. Beide Fraktionen haben aber eine kleinere spezifische Drehung als das unbehandelte Tannin.

7. Alle untersuchten Tanninpräparate, sowohl in Wasser als in organischen Lösungsmitteln, dialysierende und nichtdialysierende usw., erweisen sich ultramikroskopisch als heterogen.

Die allgemeine Lichtschwächung in molekulardisperser Lösung ist stärker als in kolloiden Tanninlösungen.

8. Deutliche Alterserscheinungen wurden, soweit optische Drehung und Viskosität in Frage kommen, in normalen Tanninlösungen nicht gefunden, desgleichen nicht in organischen Lösungsmitteln. Andeutungen von Alterserscheinungen wurden dagegen beobachtet bei hochdispersem dialysierenden Tannin (Viskosität).

9. Das höher disperse wässerige Tannin gebraucht bei derselben Konzentration eine merklich größere Salzmenge zur Fällung als das normale gröber disperse Tannin.

10. Allgemein zeigt das wässerige Tannin in seinen Eigenschaften eine interessante Mittelstellung zwischen molekulardispersem und kolloidem sowie zwischen suspensoidem und emulsoidem System.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Paal sage ich für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank. Zu besonderem Danke bin ich Herrn Priv.-Dozent Dr. Wo. Ostwald verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise Rat und Unterstützung zuteil werden ließ.

Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Kolloide in Abwässern und über die Verwendung des Flüssigkeitsinterferometers bei der Wasseruntersuchung überhaupt.

Von R. Marc und K. Sack (Jena).

(Eingegangen am 19. Dezember 1913)

Im vorigen Jahre habe ich in der Chemiker-Zeitung[1]) ausgeführt, daß die kristallinischen schwerlöslichen feinverteilten Substanzen, wie Bariumsulfat, Bariumkarbonat und einige andere, eine ausgesprochene adsorptive Fähigkeit für gelöste Kolloide besitzen, während sie kristalloide Stoffe praktisch gar nicht adsorbieren[2]). Nimmt man eine genügend große Menge des feinen Pulvers und ist der Kolloidgehalt der Lösung nicht allzu beträchtlich, so kann praktisch das gesamte Kolloid aus der Lösung entfernt werden, während die kristalloiden Stoffe fast ganz ungeändert zurückbleiben. Gleichzeitig zeigte ich, daß wir in dem von der Firma Zeiss gebauten Interferometer für Flüssigkeiten ein äußerst bequemes Instrument besitzen, um mit großer Genauigkeit und in kürzester Zeit die Aenderung der Kolloidkonzentration einer Lösung festzustellen. Es lag nahe, auf diese beiden Tatsachen eine Methode zur Bestimmung der Kolloide in technischen Lösungen aufzubauen. In erster Linie kamen als solche Lösungen die technisch so wichtigen Abwässer in Betracht, dann ferner, wie in einem späteren Artikel gezeigt werden soll, Lösungen, wie z. B. die Biere.

Ich bin dann[3]) noch einmal auf diese Frage eingegangen und habe auch bereits einen Fall einer Abwasseruntersuchung kurz er-

[1]) R. Marc, Chem.-Ztg. 1912, Nr. 58.

[2]) Auf diese Tatsache hat übrigens schon L. Vanino (Ber. **35**, 662) hingewiesen, was mir früher entgangen war.

[3]) R. Marc, Koll.-Zeitschr. **11**, 195 (1912).

läutert. Inzwischen habe ich in Gemeinschaft mit K. Sack eine große Anzahl von Wasseruntersuchungen ausgeführt, die die verschiedenste Herkunft besaßen, und wir sind zu dem Resultat gelangt, daß unsere Methode bequem und sicher ist, und daß das Interferometer auch in anderer Beziehung für den Wasserchemiker von großem Nutzen zu sein vermag.

Im nachstehenden soll nun eine Auswahl der von uns angestellten Untersuchungen angeführt werden, aus denen sich die Brauchbarkeit der Methode wohl von selbst ergeben wird.

1. Die Gesamtrefraktion.

Es soll zunächst die Frage erörtert werden, ob nicht schon die einfache Refraktion der verschiedenen natürlichen und verunreinigten Wässer einen gewissen Anhalt für die Beurteilung derselben abgeben kann. Hierzu betrachten wir die in der erwähnten Abhandlung gleich einleitend gegebenen Zahlen für die Refraktion der verschiedensten Lösungen organischer und anorganischer, elektrolytisch dissoziierter und undissoziierter Stoffe. Da zeigt es sich, daß für diese sämtlichen Stoffe bei gleicher Grammkonzentration (2 g im Liter) die Refraktionen nicht sehr erheblich abweichen. Von dem Mittel aus den sieben Werten von 194 Trommelteilen entfernt sich eines nach oben bis zu 267, eines nach unten bis zu 157 Trommelteilen. Die übrigen fünf Werte liegen ziemlich dicht um den Wert 200 herum. Wir könnten also zunächst erwarten, daß die einfache Bestimmung der Refraktion an Stelle der ziemlich zeitraubenden und dabei recht ungenauen Bestimmung des Abdampfrückstandes treten könne, indem einfach der Gesamtrückstand der Refraktion proportional gesetzt wird. Wenn es lediglich auf eine rasche oberflächliche Orientierung ankommt, so ist dies auch durchaus angängig, nicht aber für genauere Bestimmungen. Man ersieht dies leicht, wenn man einmal die umfassenden im hiesigen Pharmazeutisch-Chemischen Institut ausgearbeiteten Tabellen für das Zeiss'sche Eintauchrefraktometer[1]) betrachtet. Stellt man da an einer größeren Reihe willkürlich herausgegriffener Stoffe die Gewichtsprozente zusammen, die z. B. einer Refraktion von 15 ganzen Skalenteilen entsprechen, so erhält man nachstehende Tabelle I.

[1]) Wagner's Tabellen zum Eintauchrefraktometer (Sondershausen, Selbstverlag).

Tabelle I

Stoff	Proz. g[1])	Stoff	Proz. g	Stoff	Proz. g
HCl	2,5	NaCl	3,3	Kaliumazetat	4,9
CrO_3	2,25	KCl	4,3	Glyzerin	4,9
KOH	2,9	$BaCl_2$	3,9	H_2SO_4	4,8
NaOH	2,1	$SrCl_2$	3,2	NO_3H	4,6
$CaCl_2$	2,5	$(NH_4)Cl$	3,0	$NaNO_3$	5,3
$MgCl_2$	2,3	K_2CO_3	3,4	$BaNO_3$	5,2
$MgSO_4$	2,9	Rohrzucker	4,0	PO_4H_3	6,4
$FeSO_4$	3,1	Na-Azetat	4,2	C_2H_5OH	8,7

Man erkennt leicht, daß für die meisten der für natürliche Wässer in Frage kommenden Stoffe, wie Sulfate, Karbonate und Chloride, die prozentigen g-Werte in einigermaßen weiten Grenzen um den Wert 3 herum schwanken, während die zuletzt angeführten Stoffe, die allerdings nur in technisch veränderten Wässern in irgend erheblicher Menge zu erwarten sind, teilweise wesentlich sogar noch höhere Werte aufweisen.

Die Refraktionsbestimmung kann aber die Bestimmung des Abdampfrückstandes durchaus entbehrlich machen, sobald es sich um Wässer ein und derselben Herkunft handelt, auch wenn diese Wässer in einer nicht zu erheblichen Weise durch technische Zuflüsse verunreinigt sind. Ebenso besteht eine recht gute Proportionalität zwischen der Refraktion und dem Abdampfrückstand bei Wässern ein und desselben Grundwassergebietes. Ja, der Quotient zwischen Refraktion und Rückstand kann als eine recht gute Erkennungskonstante eines Wassers angesehen werden, und eine irgend erhebliche Aenderung desselben zeigt uns alsbald, daß entweder ein Passieren einer anderen Gesteinsschicht, oder wenn dies ausgeschlossen ist, ein Vermischen mit anderem Wasser, z. B. versickertem Tagewasser, eingetreten ist. Kennen wir schließlich qualitativ die Natur der ein Wasser verunreinigenden Substanz, so können wir meist sofort aus der Refraktion den Grad dieser Verunreinigung ableiten.

Diese Tatsachen sollen zunächst an einigen Beispielen erläutert werden, auf weitere Beispiele werden wir bei der Behandlung der verschiedenen Wasser hinweisen.

A. Wasserproben aus einer Anzahl von Brunnen in der Umgebung des Forstweges bei Jena. Die Strecke beträgt etwa einen halben Kilometer, die Höhendifferenz ca. 100 m.

---

[1]) Die Konzentrationen sind sämtlich auf wasserfreie Salze bezogen; also g wasserfreies Salz in 100 ccm.

Tabelle II[1])

Bezeichnung der Probe	A	G	R	Q
a	340	274	339	1,00
b	300	210	274	0,92
c	450	286	442	0,98
d	456	270	470	1,03
e	434	248	442	1,02
f	350	198	377	1,07

Die Konstanz der Q-Werte ist, wie man sieht, recht befriedigend und übersteigt nicht die Fehlermöglichkeit, die sich aus der Unsicherheit der an 100 ccm ausgeführten Rückstandsbestimmung ergibt, zumal es sich hier, wie man sieht, um ein Wasser handelt, bei dem der Glühverlust recht beträchtlich und die Rückstandsbestimmung daher mit besonderer Unsicherheit behaftet ist. Die Uebereinstimmung ist um so bedeutsamer, als die Härten selbst innerhalb recht beträchtlicher Grenzen schwanken.

Vergleichen wir mit diesem Wasser die mit den Berliner Rieselwassern erhaltenen Resultate[2]), die mit dem gleichen Interferometer und der gleichen Kammer erhalten wurden:

B. Rieselwasser aus Berlin (über Herkunft und Natur siehe in der Abh., l. c. S. 198—199, unter der gleichen Bezeichnung).

Bezeichnung der Probe	A	G	R	Q
Ma_2	1024	892	860	0,84
Ma_3	998	864	861	0,86
Ma_4	998	860	850	0,85

Der Quotient ist in diesem Fall wiederum unter sich innerhalb der Fehlergrenzen konstant, dagegen nicht unerheblich niedriger als bei den Jenenser Wässern.

[1]) Im nachstehenden werden folgende Bezeichnungen ständig gebraucht werden:

A Abdampfrückstand } im mg pro Liter,
G Glührückstand }
R Refraktion in Trommelteilen,
Q Quotient aus Refraktion und Abdampfrückstand, also R/A.

[2]) Koll.-Zeitschr., l. c.

C. Ist eine Reihe von Wasserproben, die uns von dem Landwirtschaftlich-Chemischen Institut in Jena zur Untersuchung übergeben wurden. Es handelt sich um Abwässer der Kalisalzindustrie. Diese Abwässer sind sehr erheblich vorzüglich durch Magnesiumchlorid, also ganz einseitig verunreinigt. Es ist daher hier nicht zu erwarten, daß mit zunehmender Verunreinigung, die leicht das Zehnfache der ursprünglichen Härte ausmachen kann, der Quotient konstant bleibt, vielmehr ist eine kontinuierliche Aenderung desselben in einer bestimmten Richtung zu erwarten, was auch tatsächlich der Fall ist, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt. (Die Glührückstände sind nicht von uns bestimmt, sondern von dem landwirtschaftlich-chemischen Institut angegeben worden.) Bei Probe 2833 liegt offenbar ein Fehler vor, wie sich aus dem abweichenden Verhalten in der folgenden und der weiter unten angeführten Tabelle ergibt, vermutlich ist diese Probe bei der Probenahme oder Verpackung etwas verunreinigt worden. In Tabelle III sind die Proben nach der Höhe des Glührückstandes geordnet. Sie sind verschiedenen Wasserläufen ein und desselben Flußgebietes entnommen, Wasser gleichen Ursprungs haben die gleichen Indizes.

Tabelle III

Bezeichnung der Probe	G	R	G/R
2552a	1625	1537	1,05
2681c	1475	1435	1,03
2682c	1342	1295	1,04
2832d	1217	1211	1,00
2833d	1208?	1304	0,93?
2835d	817	852	0,96
2557b	659	725	0,91
2680c	598	652	0,92
2551a	496	576	0,86
2558b	459	594	0,77
2683c	377	456	0,83
2834d	366	429	0,85
2550a	271	365	0,74

Man sieht deutlich, daß die G/R-Werte mit wachsendem G, wie zu erwarten war, zunehmen. Kleine Unregelmäßigkeiten sind schon deshalb zu erwarten, weil das Grundwasser, dem die Chloride sich beimengen, für die einzelnen Wasserläufe naturgemäß abweichende Zusammensetzung besitzt.

Von Interesse schien besonders ein Vergleich der Refraktion mit den Ergebnissen der Chlortitration. Es war natürlich nicht zu erwarten, daß eine Proportionalität zwischen der Gesamtrefraktion und der Titration sich ergeben würde, denn in die Titrationswerte geht lediglich das Chlorid, in die Refraktionswerte dagegen der Gesamtgehalt der Wässer ein. Nahm man aber an, was sehr wahrscheinlich ist, daß der gesamte Härtezuwachs ein und desselben Wassers durch Aufnahme von Chloriden bedingt sei, so mußte sich Proportionalität zwischen der jeweiligen Zunahme an Cl′ und der entsprechenden Refraktionszunahme ergeben. Daß dies in einer Weise der Fall ist, die die Erwartungen fast noch übertrifft, geht aus der folgenden Tabelle IV hervor. Die Werte von Cl′-Zun./R-Zun. schwanken nur etwa um 1 ‰ um den Mittelwert 7,041, und nur für die bereits als unsicher besprochene Probe 2833d beträgt die Abweichung etwa das Fünffache.

Tabelle IV

Bezeichnung der Probe	mg Chlor im Liter	R	Cl′-Zun.	R-Zun.	Cl′-Zun./R-Zun.
2550a	319	335			
2551a	1818	546	1499	213	7,038
2552a	8614	1507	8295	1180	7,030
2680c	2552	652			
2681c	8188	1435	5636	800	7,045
2682c	6913	1295	4361	619	7,035
2683c	993	456	1559	—221	7,054
2832d	6594	1211			
2833d	6842	1304	248	35	7,085?
2834d	1170	429	5424	—770	7,044
2835d	4006	852	—2588	—368	7,033
2901e	9465	2139			
2902e	13223	2675	3758	534	7,038
2903e	12904	2634	3439	488	7,047
2904e	12656	2605	3191	453	7,044

Hierbei ist noch zu bemerken, daß die Titrationen von dem landwirtschaftlich-chemischen Institut, die Refraktionsmessungen dagegen von uns gemacht worden sind. Die Interferometerbestimmung ist demnach vorzüglich geeignet, die Titration zu ersetzen, oder als Kontrolle für dieselbe zu dienen. Sie übertrifft, wie ein Vergleich

gezeigt hat, die vielfach empfohlene Methode der Leitfähigkeitsmessung um mehr als das Zehnfache an Genauigkeit, was angesichts der Tatsache leicht verständlich ist, daß die Leitfähigkeit von der Temperatur, von den Lösungsgenossen und der Natur des gelösten Chlorides in viel stärkerem Maße abhängt. So ergab ein genau wie oben für die Refraktion angestellter Vergleich zwischen Cl'-Zunahme und Leitfähigkeitszunahme Quotienten, die nur innerhalb einiger Prozente untereinander übereinstimmten.

Einige Beispiele dafür, daß eine sprungweise Aenderung des Quotienten ein vorzüglicher Anhaltspunkt dafür ist, daß in der Natur des Wassers eine durchgreifende Veränderung vor sich gegangen ist, werden wir weiter unten kennen lernen.

2. Die Kolloidbestimmung.

Wie die Ausführung einer Kolloidbestimmung nach der neuen Methode sich zu gestalten hat, ist bereits bei früherer Gelegenheit erörtert worden. Die zu untersuchende Wasserprobe wird mit einer erheblichen Menge des feinen Kristallpulvers geschüttelt (wir nahmen stets 10 g Pulver auf 20 g Wasser, bei Gelegenheit auch größere Proben, aber stets im gleichen Verhältnis). Die Proben wurden erst einfach mit der Hand eine Minute aufs energischste durchgeschüttelt, wodurch eine vollständige Verteilung des stets etwas backenden Kristallpulvers erzielt wird, dann wurde eine halbe Stunde in der Schüttelmaschine geschüttelt und nach dem Herausnehmen noch einmal gründlich mit der Hand durchgeschüttelt. Anfänglich wurden die Wasser dann zentrifugiert und nach dem Absitzen abgehebert. Später haben wir direkt durch ein Faltenfilter filtriert; hierbei tritt allerdings eine kleine Veränderung des Wassers ein, zumal wenn infolge des langsameren Durchlaufens bei Gegenwart von Niederschlag das Wasser längere Zeit mit dem Filter in Berührung bleibt. Diese Veränderung entspricht etwa zehn Trommelteilen der 4 cm-Kammer und besteht aus organischer Substanz. Dieser Fehler wurde dadurch auskompensiert, daß zugleich mit den zu untersuchenden Wassern stets ein bis zwei Proben destillierten Wassers genau in der gleichen Weise behandelt und die gefundene Refraktion des destillierten Wassers als Korrektion in Abzug gebracht wurde. Die geschüttelten und filtrierten Proben wurden dann möglichst gleichzeitig mit den nichtgeschüttelten im Interferometer auf ihre Refraktion geprüft. Die Refraktionsabnahme ist der Kolloidmenge proportional, und es bleibt uns nur noch nötig zu entscheiden, in was für Einheiten der so ermittelte

Kolloidgehalt zum Ausdruck zu bringen ist. Auf diese Frage soll am Schluß unserer Abhandlung eingegangen werden; einstweilen wollen wir den Kolloidgehalt lediglich in Trommelteilen unseres Interferometers angeben.

Zur Auswahl des Adsorbens stellten wir zunächst eine vergleichende Messungsreihe an, die ergab, daß die auch früher bereits empfohlenen Stoffe $BaCO_3$ und $BaSO_4$ am geeignetsten seien. Wir arbeiteten daher anfänglich mit $BaCO_3$. Es stellte sich aber bald heraus, daß dieser Stoff doch nicht genügend unlöslich ist, und daß daher beim Zusammenbringen des festen Bariumkarbonats mit Gipslösungen der Vorgang $BaCO_3 + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CaCO_3$ sich vollzieht, der ein Ausfallen des kohlensauren Kalkes und daher ein Verarmen der Lösung bedingt. Soweit es sich also um gipshaltige Wässer, und das ist bei den meisten der Fall, handelt, ist die Benutzung von $BaCO_3$ als Adsorbens fehlerhaft, und wir gingen daher zum Bariumsulfat über.

Das Bariumsulfat hat nun allerdings einen großen Nachteil, der in der Schwierigkeit besteht, größere Mengen in analytisch reinem Zustande zu erhalten. Wir versuchten es zunächst mit gekauftem $BaSO_4$ der verschiedensten Fabriken. Kein einziges Präparat erwies sich aber als genügend rein. Meist waren die Präparate durch Cl' verunreinigt, einige, die Cl'-frei waren, enthielten SO_4''. Wir versuchten nun durch Auswaschen die so erhaltenen käuflichen Präparate, unter denen wir die besten aussuchten,[1] zu reinigen. Aber auch hier stießen wir auf erhebliche Schwierigkeiten. Wurde nämlich ein solches Präparat bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaktion und bis das Wasser in dem Interferometer gegen destilliertes Wasser keinerlei Aenderung mehr aufwies, gewaschen (wir verfuhren stets so, daß wir das Sulfat in Mengen von je 100—150 g in einer Schale mit reichlich Wasser aufkochten, dann abnutschten, abdrückten und von neuem in der Schale aufkochten, bis der oben geschilderte Punkt erreicht war) und wurde nun das Pulver getrocknet, im Mörser verrieben und von neuem mit Wasser behandelt, so erwies es sich stets von neuem als chlorhaltig. Wir haben so bisweilen die Präparate bis zu 20 mal und öfter reinigen, trocknen und wiederverreiben müssen, ehe wir die letzte Spur von Cl'-Reaktion zum Verschwinden brachten. Eine Probe wurde d a n n als rein angesehen, wenn nach halbstündigem kräftigen Schütteln und energischem Schütteln mit der Hand in einem Verhältnis von einem Teil Pulver auf zwei Teile Wasser keine Spur von Cl'-Reaktion mehr gefunden werden konnte. Auch die äußere Beschaffenheit des käuflichen $BaSO_4$ ist sehr verschiedenartig. Bis-

weilen war es so fein verteilt, daß es sich fast nicht auswaschen ließ, in anderen Fällen wieder war es recht grobkörnig, so daß es nicht genügend stark adsorbierte. Wir gingen dann dazu über, uns selbst $BaSO_4$ in den erforderlichen Quantitäten zu fällen durch Zugabe von mäßig verdünnten Schwefelsäurelösungen zu ebensolchen $BaCl_2$-Lösungen in der Siedehitze. Mit diesen Fällungen machten wir dieselben Erfahrungen wie mit den gekauften. Wir haben dann, um ein Einschließen des Chlorides von den Sulfatteilchen möglichst zu verhindern, die Fällungen so ausgeführt, daß wir die Schwefelsäure mit Dampf durch einen Zerstäuber in die zum Sieden erhitzte und mit Dampf gerührte Chloridlösung einbliesen. Auf diese Weise gelingt es, Fällungen zu erhalten, die sich wenigstens in drei bis vier Serien der Operationen Waschen, Trocknen und Verreiben chlorfrei erhalten ließen. Die so erhaltenen Präparate sind aber noch nicht ganz rein. Schüttelt man sie in der angegebenen Weise und in dem angegebenen Verhältnis mit destilliertem Wasser, so gibt das Filtrat noch einen Refraktionsunterschied im Interferometer gegen reines Wasser, der in den günstigsten Fällen 20—30 Trommelteile der empfindlichsten Kombination entsprach, was etwa einer Menge von 30—40 mg im Liter einer Verunreinigung entspricht. Diese Verunreinigung dürfte im wesentlichen organischer Natur sein und aus den Filtern stammen, denn das mit dem Bariumsulfat in der angegebenen Weise geschüttelte Wasser zeigt auch stets eine Reduktion gegen Permanganat, und zwar ergab sich ein durchschnittlicher Permanganatverbrauch entsprechend 6—10 mg 0 pro Liter. Diese Verunreinigung ließ sich durch weiteres Waschen nicht entfernen, sie wurde daher insofern berücksichtigt, als sie bei jeder Versuchsreihe von neuem ermittelt und eine Korrektur für dieselbe angebracht wurde. Es dürfte natürlich für die Fabriken ein leichtes sein, wenn die Anforderungen an dieselben herantreten, Bariumsulfat von der erforderlichen Reinheit und den sonstigen notwendigen Eigenschaften herzustellen.

Es wurde auch der Versuch gemacht, das Sulfat durch Fällung von Hydroxyd mit Schwefelsäure darzustellen, doch war das so erhaltene Produkt so außerordentlich fein, daß es sich kaum filtrieren und waschen ließ und enthielt zudem freie Schwefelsäure, obgleich nur ebensoviel Säure zugesetzt wurde, als zur Neutralisation erforderlich war.

3. Die Abwasseruntersuchung.

Es folgt nun eine Serie von Abwasseruntersuchungen, aus der des näheren die Anwendung der Methode ersehen werden kann.

A. Abwasser und Betriebswasser der Flanellfärberei in X.

Diese Fabrik übersandte uns eine Anzahl von Wasserproben zur Entscheidung, ob durch ihren Betrieb eine Verschlechterung des Wassers erfolgt. Die Fabrik entnimmt ihr Wasser einem Bach, der oberhalb des Fabrikgrundstückes die Abwässer einer größeren Gerberei aufnimmt, unterhalb der Fabrik befanden sich weitere Gerbereien. Diese Wässer wurden noch mit $BaCO_3$ als Adsorbens untersucht, da sie gipshaltig sind, so dürften die ermittelten Kolloidgehalte etwas zu hoch, untereinander aber wohl vergleichbar sein.

Das Wasser, das an zwei Terminen, im Januar und im Februar 1913, entnommen war, trug folgende Bezeichnungen und Erläuterungen:

1. Sendung:

Nr. 1. Bachwasser, entnommen vor dem Eintritt in den Betrieb.
Nr. 2. Dasselbe nach Passieren der Filteranlage.
Nr. 3. Abwasser aus dem Fabrikbetrieb (Wollwäscherei und Färberei).
Nr. 4. Das gleiche Abwasser nach der Reinigung im Klärbassin.
Nr. 5. Bachwasser hinter der letzten Gerberei in X.

2. Sendung:

Proben 1a—4a entsprechen ganz genau den Proben 1—4 der ersten Sendung.

Reaktionen der Wässer:

1	neutral	1a	neutral
2	alkalisch	2a	alkalisch
3	neutral	3a	neutral
4	neutral	4a	alkalisch
5	neutral.		

Schließlich wurden Ende April noch zwei weitere Proben entnommen, die mit 1b und 4b bezeichnet sind und den Proben 1 und 4 entsprechen.

Die Untersuchungsergebnisse folgen in den nachstehenden Tabellen V—VII.

Das über diese Wasser abgegebene Gutachten lautete etwa folgendermaßen:

Die alkalische Reaktion der Proben 2 und 2a ist nicht auffällig, sie erklärt sich ohne weiteres aus der Behandlung in der Filteranlage mit Kalk und Ammoniumkarbonat.

Aus den Spalten Kg (Differenz aus der Refraktion vor und nach dem Schütteln) ergibt sich, daß das anfänglich mit reichlichen Kolloiden beladene Abwasser in der Filteranlage von diesen Kolloiden im wesent-

lichen befreit wird (Rückgang des Kg-Wertes von 304 auf 57 bzw. von 335 auf 117 bei den Proben 1 und 2 bzw. 1a und 2a). Gleichzeitig ist ein ganz erheblicher Rückgang des Permanganatverbrauches zu verzeichnen von 56,8 auf 19 bzw. von 32,5 auf 2,5. Dies beweist also, daß das verunreinigende Kolloid im wesentlichen organischer Natur gewesen sein dürfte, und daß es durch den kohlensauren Kalk aus der Lösung größtenteils herausadsorbiert wird. Gleichzeitig mit einer Befreiung von den organisch-kolloiden Verunreinigungen erfährt das Wasser eine erhebliche Zunahme der anorganischen Bestandteile, was in einem Ansteigen der Refraktion von 338 auf 534 bzw. von 326 auf 597 und in einem Steigen des Glührückstandes von 790 auf 922 bzw. von 716 auf 992 zum Ausdruck kommt.

Tabelle V[1])

Nr.	R	R'	Kg	A	G	P	Q
1	642	338	304	866	790	56,8	0,74
2	591	534	57	950	922	19,0	0,62
3	691	340	351	973	891	25,2	0,71
4	1250	908	342	2324	2187	45,6	0,54
5	1732	1257	475	2988	2392	102,4	0,58
			Tabelle VI				
1a	583	248	335	850	716	32,5	0,69
2a	647	530	117	996	992	2,5	0,65
3a	1163	869	294	2025	1898	50,5	0,57
4a	2166	2104	62	3902	3826	27,0	0,56
			Tabelle VII				
1b	578	308	270	861	704	50	0,67
4b	1770	1712	64	3097	2935	45	0,57

Aus Probe 3 und ebenso aus 3a dürfte sich ergeben, daß im Betrieb wieder eine erhebliche Aufnahme von Kolloiden und organischen Substanzen statthat (Ansteigen des Kg-Wertes auf 351 bzw. 294 Trommelteile), während die anorganischen Bestandteile nach Probe 3 zu urteilen zurückgehen (Refraktion durch das Schütteln von 534 auf 340 Trommelteile, Glührückstand von 922 auf 891), nach Probe 3a

[1]) Zu den auf S. 378 erklärten Zeichen kommen hier noch die folgenden hinzu:
R' = Refraktion nach dem Schütteln,
Kg = Gesamtkolloid, gegeben durch die Differenz R—R',
P = Permanganatverbrauch des Abwassers in mg Sauerstoff pro Liter.

dagegen erheblich zunehmen (von 597 auf 947 Trommelteile, Glührückstand von 992 auf 1898). Diese Verschiedenheit dürfte auf eine sehr ungleichmäßige Zusammensetzung der in den verschiedenen Zeiten den Betrieb passierenden Wässer schließen lassen, ein Schluß, der noch erheblich bestärkt wird, wenn wir die Resultate von Probe 4 und 4a miteinander und mit den vorangegangenen Proben vergleichen. Probe 4 zeigt gegenüber der Probe 3 eine deutliche Zunahme der anorganischen Bestandteile (R′ steigt von 340 auf 908, Glührückstand von 891 auf 2187). Die Kolloide zeigen gegenüber 3 keine wesentliche Abnahme (351 bzw. 342). Daraus könnte man schließen, daß die Klärreinigung auf die den Betrieb verlassenden Wasser gar keine merkliche verbessernde, sondern nur eine verschlechternde Wirkung ausübt. Betrachten wir aber noch den Permanganatverbrauch, so sehen wir, daß die beiden Proben überhaupt nicht recht miteinander verglichen werden können. Der Permanganatgehalt hat hier ganz bedeutend zugenommen, was ganz unmöglich wäre, wenn 4 ein gleiches Wasser wie 3 nur nach vorangegangener Reinigung im Klärbassin darstellen würde. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Wässer im Laufe der Arbeiten stark wechseln, und daß Probe 3 einer anderen Phase des Betriebes zugeschrieben werden muß als 4. Dies ergibt sich denn auch besonders aus den Versuchen an den Proben 4a und 3a. Aus dem Kg-Wert ist hier sogar auf eine recht gute Filterwirkung der Kläranlage zu schließen, denn der anfänglich 294 Trommelteilen entsprechende Kolloidgehalt geht auf 62 zurück. Gleichzeitig geht der Permanganatverbrauch von 50,5 auf 27 herunter. Dieses letztere deutet daraufhin, daß die den Betrieb verlassenden Wässer neben einem kolloidgelösten, filtrierbaren organischen Anteil noch einen erheblichen nicht filtrierbaren Anteil mit sich führen. Der Gehalt an anorganischen Bestandteilen ist auch bei 4a ganz außerordentlich durch die Kläranlage erhöht worden, was wohl auch hier vermieden werden könnte.

Aus Tabelle VII geht hervor, daß sich die Verhältnisse im Laufe der Zeit von Februar bis April gegenüber der Tabelle VI nicht merklich geändert haben. Probe 5 der Tabelle V zeigt, daß das die letzten unterhalb der Fabrik gelegenen Gerbereien verlassende Wasser zweifellos in jeder Beziehung schlechter ist, als das Wasser der Flanellfabrik.

Im Gutachten nicht mit betrachtet, für uns aber ohne Zweifel von Interesse sind die Q-Werte. Man erkennt deutlich, daß dieselben für die harten Betriebswässer 4, 5, 3a, 4a und 4b durchaus identische Größen, nämlich 0,56, besitzen. Für die weicheren, stark kolloid-

haltigen in den Betrieb eintretenden Wässer 1, 1a, 1b haben wir ebenfalls fast identische, aber von den vorigen nicht unerheblich abweichende Quotienten 0,7. Bei den Proben 2 und 2a ist die Abnahme der organisch-kolloiden Substanz und die leichte Zunahme der Härte von einem deutlichen Absinken des Quotienten begleitet.

B. Eine Anzahl von Proben aus der Saale unterhalb der Stadt Jena.

Die Stadt Jena besitzt zurzeit noch keine Kläranlagen irgendwelcher Art, sondern leitet ihren ungereinigten oder geklärten Kanalinhalt direkt in die Saale. Es wurden die folgenden Proben entnommen:

1. Saalewasser. 10 m oberhalb der Einmündung des Kanales.
2. Abwasser. Direkt an der Einmündungsstelle entnommen. Starker Fäkalgeruch.
3. Saalewasser. 20 m unterhalb der Einmündung des Kanales. Schwacher Fäkalgeruch.
4. Saalewasser. 75 m unter der Einmündung des Kanales. Geruchlos.

Tabelle VIII[1])

Nr.	R	R'	Kg	A	G	P	P'	Ko	Q
1	138	96	42	233	163	28	15,2	12,8	0,59
2	602	478	124	856	624	53,2	30,8	22,4	0,70
3	226	182	44	353	251	32,8	16,4	16,4	0,64
4	168	130	38	305	207	30,4	14,8	15,6	0,55

Diese Untersuchung wie alle folgenden wurde unter Verwendung von $BaSO_4$ als Adsorbens ausgeführt.

Die Ergebnisse sind äußerst klar und eindeutig. Das anfänglich verhältnismäßig weiche Wasser (Werte R und A) mit nicht unerheblichen Mengen an organischem Kolloid (Werte Kg und Ko) wird durch das Hinzutreten des Kanalinhaltes aufs intensivste verändert. Der Kolloidgehalt Kg schnellt auf den dreifachen Wert, die durch die Werte von R und A repräsentierte Härte auf etwa das Vierfache hinauf. Dabei

[1]) Zu den bereits S. 378 und 385 erläuterten Zeichen neu hinzugekommen sind hier:

P' = Permanganatverbrauch des Abwassers nach dem Ausschütteln in mg Sauerstoff pro Liter,

Ko = organisches Kolloid, ergeben durch die Differenz P—P', ausgedrückt in mg Sauerstoff pro Liter.

ist, wie ohne weiteres ersichtlich, das zugeführte Kolloid von anderer Beschaffenheit als das bereits vorhandene, denn einer Verdreifachung des dem Gesamtkolloid entsprechenden Kg-Wertes steht nur eine Verdoppelung des dem organischen Kolloid entsprechenden Wertes Ko gegenüber. Es ist diese letztere Tatsache auch daraus ersichtlich, daß bei den Proben 1, 2 und 4 das organische Kolloid ziemlich genau die Hälfte der organischen Substanz ausmacht, während sie bei der Probe 2 nur etwa $^2/_5$ beträgt. Die Proben 3 und 4 zeigen uns deutlich, wie bereits nach den kurzen Entfernungen von 20 bzw. 75 m der größte Teil der eingetretenen Veränderung durch Vermischung wieder verschwunden ist. Interessant ist hierbei, daß der Kg-Wert bereits bei Probe 3 auf seinen früheren Wert und bei Probe 4 sogar deutlich unter denselben gesunken ist, obgleich, wie die R- und A-Werte zeigen, die Vermischung auch bei 4 noch nicht so weit fortgeschritten ist, um den Einfluß der Einmündung zum Verschwinden zu bringen. Es deutet dies wohl mit Bestimmtheit darauf hin, daß ein Teil der Kanalkolloide mit den Flußkolloiden unverträglich ist und es daher zu einer partiellen Kolloidfällung kommt, bei der, wie man aus der Spalte Ko wiederum ersehen kann, in erster Linie die anorganischen Kolloide zum Verschwinden gebracht werden.

Zuletzt sei hier wiederum auf die Werte von Q hingewiesen. So lange es sich um reines oder nahezu reines Flußwasser handelt, hat der Quotient angenähert den Wert 0,56 (Probe 1 und 4), d. i. genau denselben Wert, den wir für das Bachwasser bei A gefunden hatten, obgleich es sich dort um einen ganz anderen, allerdings zum Gebiet der Saale gehörenden Bach handelt. Durch die Veränderung des Wassers schnellt der Quotient bei 2 auf den Wert 0,7 hinauf, um aber bei 3 bereits stark abzufallen und bei 4 den alten Wert wieder zu erreichen.

Weiterhin untersuchten wir eine Reihe von Abwässern des westfälischen Industriebezirkes, die uns von der Emschergenossenschaft durch ihren Chemiker Herrn Dr. Bach freundlichst zur Verfügung gestellt wurden. Herrn Dr. Bach sind wir nicht nur für die Uebersendung und Entnahme der Proben, sondern auch für verschiedentliche wichtige Aufklärungen und fachmännische Ratschläge zu großem Danke verpflichtet. Von den verschiedenen Wassersendungen sollen hier nur einige beschrieben werden.

C. Abwässer der Kläranlagen Aplerbeck und Lütgendortmund-Süd.

Es handelt sich hier um Abwässer, die eine Klärung durch Emscherbrunnen[1]) passiert haben. Die Abwässer haben nach der von Herrn Dr. Bach mitgegebenen Erläuterung häuslichen Charakter und sind stark fäulnisfähig. Die Proben sind in Abständen von je einer Stunde in der Zeit von 9—3 Uhr entnommen.

Tabelle IX

Wasser aus Kläranlage Aplerbeck.

Nr.	Zeit der Probeentnahme	R	R′	Kg	A	G	P	P′	Ko	Q
1	9^h Vm.	260	213	47	725	585	41	22	19	0,36
2	10 „	243	206	57	654	575	31,5	22,5	9	0,37
3	11 „	244	179	65	670	528	33,5	18,5	15	0,36
4	12 M.	261	199	62	709	583	32	19,5	12,5	0,37
5	1 Nm.	242	187	55	660	540	33	19,5	13,5	0,37
6	2 „	237	184	53	644	530	28	17	11	0,37
7	3 „	234	179	55	632	532	33,5	19	14,5	0,37

Tabelle X

Wasser aus Kläranlage Lütgendortmund-Süd.

Nr.	Zeit der Probeentnahme	R	R′	Kg	A	G	P	P′	Ko	Q
1	8^h Vm.	220	161	59	589	493	55,5	22	33,5	0,37
2	9 „	220	159	61	574	494	52	32,5	19,5	0,38
3	10 „	225	160	65	596	481	53	27	26	0,38
4	11 „	245	183	62	664	570	55	28	27	0,37
5	12 M.	284	211	73	733	580	63	32	31	0,39
6	1 Nm.	266	199	67	620	482	58	28,5	29,5	0,43
7	2 „	252	191	61	628	531	47	26	21	0,40

Die eingesandten Proben waren erheblich getrübt und ließen sich auch durch eine Filtration nicht klären. Die Messung mußte daher im Interferometer mit der 2 cm-Kammer ausgeführt werden, da in der langen Schicht der 4 cm-Kammer die Interferenzstreifen zu sehr abgeschwächt wurden. Zum Vergleich mit den Resultaten der bisher angeführten Versuche müssen daher sämtliche mit dem Interferometer erhaltenen Werte, also R, R′, Kg sowie Q, mit zwei multipliziert

[1]) Ueber Emscherbrunnen siehe W. P. Dunbar, Leitfaden für die Abwasserreinigungsfrage (München 1912), 221 ff., sowie A. Kossowicz, Einführung in die Mykologie der Gebrauchs- und Abwässer (Berlin 1911), 73 ff.

werden. Wir haben diese Multiplikation nicht ausgeführt, da dadurch eine größere als die erzielbare Genauigkeit vorgetäuscht würde, während tatsächlich in einigen Fällen selbst die Einstellung bei der 2 cm-Kammer infolge der Trübung bereits Schwierigkeiten verursachte. Der Kolloidgehalt wurde wiederum durch Schütteln mit $BaSO_4$ im Verhältnis 20 g auf 40 ccm Wasser ermittelt.

Vergleichen wir diese Resultate zunächst mit denjenigen am Abwasser Jenas, so finden wir bezüglich des Kolloidgehaltes eine auffallende Analogie. Dort hatten sich für den Kolloidgehalt des Abwassers (Probe 2) 124 Trommelteile der 4 cm-Kammer ergeben, hier bei den Emscher Abwässern schwankt er, wie man sieht, zwischen 100 und 120 für Aplerbeck und 140 und 120 für Lütgendortmund, auf die 4 cm-Kammer umgerechnet. Der P-Wert betrug bei dem Jenaer Abwasser 53 mg 0 pro Liter, bei den Emscher Wässern beträgt er 30—40 für Aplerbeck, 50—60 für Lütgendortmund.

Die Q-Werte, bezogen auf die 4 cm-Kammer, betragen bei den Emscher Wässern 0,76—0,78, bei dem Jenenser Abwasser 0,70. Der kolloide Anteil beträgt bei dem Jenaer Wasser, wie bei den Emscher Wässern, etwas weniger als die Hälfte der organischen Substanz, ein Verhältnis, das wir stets bei Wässern aus Haushaltungen antreffen.

Unter sich verglichen zeigen die beiden Emscher Abwässer übereinstimmend ein Ansteigen des Kolloidgehaltes (Kg-Wertes) bis zur Tagesmitte, worauf dann wieder ein Absinken erfolgt. Dieses Ansteigen ist erklärlich, da zwischen 10 und 12 Uhr die meisten Küchenwässer usw. in die Abflüsse gelangen. Diesem Ansteigen des Kg-Wertes entspricht auch vollständig ein Ansteigen des Ko-Wertes, der ebenfalls zur gleichen Zeit das Maximum erreicht. Aber die Ko-Werte zeigen in der Frühe, also zu Beginn der Entnahme, noch einen zweiten Höchstwert, der bei den Kg-Werten nicht vorhanden ist. Daraus ist zu schließen, daß des Morgens Abwässer anderer Art, also mit anders gearteten Kolloiden, in die Abflüsse gelangen. Nach Ansicht von Herrn Dr. Bach dürfte es sich hier wohl in erster Linie um Seifenlösungen handeln. Daß diese Annahme wohl das Richtige trifft, geht aus einigen eigens hierzu angestellten Versuchen an Seifenlösungen hervor.

Zwei Seifenlösungen von 108 und 59 Trommelteilen Refraktion gaben bei der Behandlung mit $BaSO_4$ in der üblichen Weise 80 bzw. 47 Trommelteile an das Sulfat ab. Diese Abgabe entsprach einer Abnahme des Permanganatverbrauches um 54,8 resp. 30,4 mg



O pro Liter; das entspricht einem Verhältnis von 0,68 bzw. 0,65, im Mittel also 0,665 für die 2 cm-Kammer, und einem Verhältnis von 0,33 für die 4 cm-Kammer, während das gleiche auf die 4 cm-Kammer bezogene Verhältnis für Lütgendortmund um die Tagesmitte nur etwa 0,20, für Jena 0,185 und für Aplerbeck sogar nur 0,115 beträgt. Es macht demnach den Eindruck, als ob die Methode sich auch bis zu einem gewissen Grade dahin ausgestalten lassen würde, die Kolloide nicht nur ihrer Menge, sondern auch ihrer Natur nach bestimmen zu können.

Man erkennt ferner aus den Tabellen IX und X eine recht gute Konstanz der Q-Werte, die namentlich bei dem Aplerbecker Wasser als vorzüglich bezeichnet werden muß. Dies läßt auf eine sehr weitgehend gleichbleibende Zusammensetzung des Wassers während des Tages schließen. Dieses Gleichbleiben geht auch deutlich aus den sehr geringen Schwankungen der Glührückstände hervor. Bei dem Lütgendortmunder Wasser sind die Schwankungen in den Q-Werten etwas größer, zumal zeigt der Wert Nr. 6 eine starke Abweichung vom Mittelwert 0,38. Ob hier ein Versuchsfehler vorliegt, konnte leider nicht mehr festgestellt werden, da die Berechnung erst zu einer Zeit erfolgte, als die verbleibenden Wasserproben bereits in starke Fäulnis übergegangen waren. Diesen größeren Schwankungen der Q-Werte entsprechen recht bedeutende Schwankungen in den G-Werten, was darauf schließen läßt, daß durch angeschlossene industrielle Betriebe der mineralische Gehalt der Wässer stark verändert wird. Man erkennt dies besonders, wenn man die Glühverluste in Prozenten der Abdampfrückstände ausdrückt. Nr. 6 ergibt dann den höchsten Wert mit 22, Nr. 4 den tiefsten mit 14 Proz.

D. Abwässer aus Emscherbrunnen, aus Essen-Nord, Recklinghausen-Ost und der Zeche Teutoburgia.

Diesen Wässern lag folgende Erläuterung bei: Das Abwasser Essen-Nord bringt das Wasser einer Großstadtbevölkerung, verdünnt mit industriellen Abwässern, zumal der Eisenindustrie.

Recklinghausen-Ost ist eine mittelgroße Stadt, das Abwasser ist erheblich mit Industrieabwässern, namentlich der Ammoniakfabrikation, verdünnt.

Teutoburgia ist eine kleine Zechenkolonie, das Abwasser hat fast rein häuslichen Charakter.

Die Proben sind in der Zeit von 8—4 Uhr in Abständen von zwei zu zwei Stunden entnommen.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen XI—XIII zusammengefaßt. Erläuternd sei noch bemerkt, daß die Adsorption bei dieser Serie von Wässern noch mit Karbonat ausgeführt worden ist, daß daher die Kg-Werte möglicherweise um ein Geringes gegenüber den mit Sulfat bestimmten zu hoch sein könnten.

Tabelle XI

Wasser von Essen-Nord.

Nr.	Zeit der Entnahme	R	R'	K	A	G	P	Q
1	8^h Vm.	768	703	65	2296	2117	121	0,33
2	10 „	575	514	61	1621	1373	141	0,35
3	12 M.	456	434	22	1202	1025	127	0,37
4	2 Nm.	528	503	25	1596	1506	129	0,33
5	4 „	453	383	70	1256	1059	124	0,36

Tabelle XII

Wasser von Recklinghausen-Ost.

Nr.	Zeit der Entnahme	R	R'	K	A	G	P	Q
1	8^h Vm.	453	363	90	1260	1096	124	0,36
2	10 „	455	380	75	1160	992	123	0,39
3	12 M.	442	366	76	958	791	119	0,46
4	2 Nm	418	357	61	1053	923	113	0,40
5	4 „	438	395	43	1051	950	120	0,42

Tabelle XIII

Wasser von Zeche Teutoburgia.

Nr.	Zeit der Entnahme	R	R'	K	A	G	P	Q
1	8^h Vm.	256	198	58	592	440	110	0,43
2	10 „	276	221	55	629	467	114	0,44
3	12 M.	283	210	73	659	476	118	0,43
4	2 Nm.	278	222	56	688	409	115	0,40
5	4 „	274	252	22	681	469	114	0,40

Ueberblicken wir diese Ergebnisse, so können wir aus denselben einige interessante Einzelheiten entnehmen.

So sehen wir zunächst, daß bei dem Essener Abwasser, die bei den beiden aus Aplerbeck und Lütgendortmund beobachtete Regelmäßigkeit, daß der Kolloidgehalt um die Tagesmitte ein Maximum erreicht, nicht auftritt; im Gegenteil, hier liegt gerade um 12 Uhr ein Kolloidminimum. Dies ist leicht zu verstehen. Die Lebensgewohnheiten einer Großstadtbevölkerung sind weit weniger regelmäßig als die einer, zumal wie es oben der Fall war, fast ausschließlich aus Arbeitern bestehenden Kleinstadtbevölkerung. Das Einlaufen

von Küchenausguß und Spülwässern wird sich hier über einen großen Teil des Tages erstrecken. Das Mittagsmaximum, das in der Großstadt nebenbei auch wesentlich später liegen dürfte als in der Kleinstadt, wird daher hier erheblich flacher sein. Es wird aber vollständig überdeckt durch die industriellen Abwässer, die je nach der Natur des Betriebes die verschiedensten Zusammensetzungen haben können und zu den verschiedensten Tageszeiten in besonders großer Menge einfließen können. Der hohe Kolloidgehalt am Tagesanfang und Ende ist hier vermutlich in der Hauptsache auf anorganische Kolloide zurückzuführen (Eisenbeizen usw.). Dies geht besonders aus dem Permanganatverbrauch hervor. Die starke Oxydierbarkeit ist auf einen Formalinzusatz zurückzuführen, der den Wässern vor dem Versand in einer Menge von 2 ccm Formalinlösung (Konz.?) pro Liter zugesetzt war. Wir haben es daher auch für überflüssig gehalten, hier die P'-Werte und mithin die Werte von Ko zu ermitteln. Man erkennt aber, daß die Oxydierbarkeit von dem Kolloidgehalt ganz unabhängig ist. Im Gegenteil, die am stärksten kolloidhaltigen Wässer 1 und 5 sind am wenigsten oxydierbar.

Bei dem Abwasser der mittelgroßen Stadt Recklinghausen, das, wie oben beschrieben, mit erheblichen Mengen industriellen Abwässern verdünnt ist, liegen die Verhältnisse schon anders. Hier ist ein deutliches, wenn auch noch flaches Kolloidmaximum um die Tagesmitte zu konstatieren, das gegen abend sogar ziemlich steil abfällt. Diesem Mittagsmaximum ist allerdings ein viel ausgesprocheneres Morgenmaximum vorausgegangen, was sich aus einem starken Seifenverbrauch, namentlich auch in den Fabriksräumen, unschwer erklären dürfte. Die Oxydierbarkeit ist hier dem Kolloidgehalt einigermaßen symbat.

Bei dem Abwasser der kleinen Niederlassung Teutoburgia aber, das nach Angabe rein häuslichen Charakter besitzen soll, finden wir das ausgesprochene der Küchentätigkeit zuzuschreibende Kolloidmaximum um die Tagesmitte wieder. Diesem scharfen Mittagsmaximum ist nur ein ganz schwaches Seifenmaximum in der Morgenstunde vorausgegangen. Die Oxydierbarkeit läuft hier dem Kolloidgehalt ganz parallel.

Die Q-Werte sind bei allen drei Wässern nicht übermäßig verschieden und weichen auch nicht sehr erheblich von denen früherer ähnlicher Abwässer ab. Bei den Wässern der Tabellen XI und XII, die durch Industriewässer stark verdünnt sind, ist die Schwankung der Q-Werte eine wesentlich stärkere als bei dem Abwasser aus Teutoburgia.



E. Wasser aus einer biologischen Reinigungsanlage in Holzwickede[1]) i. W.

Die Abwässer dieser kleinen Industriestadt werden zunächst vorgeklärt und dann einem biologischen Tropfkörper aus Koksschlacke zugeführt. Die in Frage stehende Industrie ist Eisenindustrie. Es wurde eine Reihe von Proben entnommen, und zwar vor dem Eintritt in den biologischen Körper und nach dem Austritt aus demselben. Mit der Entnahme des biologisch gereinigten Wassers wurde eine Stunde später begonnen als mit der Entnahme des Rohwassers, in der Annahme, daß das Wasser etwa eine Stunde zum Passieren des Körpers braucht. Auf diese Weise sind die mit gleichen Nummern versehenen Wasserproben, bis zu einem gewissen Grade korrespondierende Proben. Die Rohwasser erhalten den Index a, die biologisch gereinigten den Index b.

Die Resultate sind in Tabelle XIV zusammengestellt.

Bei den Rohwässern erkennt man auch hier ein, wenn auch nicht sehr steiles Kolloidmaximum um die Mittagszeit, dessen Gipfel hier auf 1 Uhr mittags zu liegen kommt. Auch die organischen Stoffe, P-Werte, sind um die Tagesmitte am höchsten, obgleich hier ein sehr ausgesprochenes Maximum nicht vorzuliegen scheint. Besonders auffallend ist hier die sehr geringe Abnahme der Permanganatwerte durch das Ausschütteln, die auf eine ganz geringe Menge organischer Kolloide und eine erhebliche Menge anorganischer Kolloide deutet. In drei der sieben untersuchten Proben ist der Ko-Wert sogar praktisch gleich Null. Man dürfte nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß das vorhandene unorganische Kolloid ein Eisenkolloid, vermutlich aus Eisenbeizen stammend, war, denn erstens waren sämtliche Wasserproben stark eisenhaltig, zweitens aber ergab das zum Schütteln benutzte Bariumsulfat nach dem Schütteln mit Rhodanammon eine ganz tiefblutrote Färbung, was wohl mit Sicherheit darauf hindeutet, daß es dem Wasser Eisen in größerer Menge entzogen hatte. Ein gelegentlich angestellter Versuch mit Eisenchlorid zeigte, daß Bariumsulfat keine meßbare Mengen dieses Salzes zu adsorbieren vermag. Wir müssen also wohl schließen, daß das Eisen in kolloider Form in den Wässern enthalten war. Unser Schluß gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn wir die Resultate der biologisch gereinigten Wässer betrachten. Der Kolloidgehalt hat bei dem Reinigungsvorgang

[1]) Ueber biologische Reinigung vgl. W. P. Dunbar, l. c. 374ff.; A. Kossowicz, l. c. 117ff.



nur eine ziemlich unbedeutende Abnahme erfahren, während die organischen Substanzen ganz außerordentlich vermindert worden sind. Beim Ausschütteln erfahren jetzt die P-Werte überhaupt keine nachweisliche Aenderung mehr, was anzudeuten scheint, daß das verbleibende Kolloid ausschließlich anorganischer Natur ist.

Es besteht kaum ein Zweifel, daß das Abwasser ursprünglich einen wesentlich größeren Gehalt an organischen Kolloiden enthalten haben dürfte, daß derselbe aber durch die eingeströmten anorganischen Kolloide größtenteils ausgeflockt worden ist.

Tabelle XIV

Nr.	Zeit	R	R'	Kg	A	G	P	P'	Ko	Q
1a	9^h Vm.	148	111	37	440	374	19	19	0	0,34
2a	10 „	161	124	37	478	388	27,5	18,5	9,0	0,34
3a	10½ „	166	136	30	482	394	28,5	28	0,5	0,34
4a	12 M.	176	138	38	532	412	30,5	22,5	8,0	0,33
5a	1 Nm.	207	165	42	637	523	25,5	21	4,5	0,325
6a	2 „	188	151	37	595	487	35,5	23	12,5	0,32
7a	2½ „	186	153	33	562	446	28	28	0	0,33
1b	10 Vm.	132	103	29	485	369	15	15	0	0,27
2b	11 „	129	100	29	450	348	12,5	12,5	0	0,29
3b	11½ „	132	102	30	491	377	11	11	0	0,27
4b	1 Nm.	140	110	30	505	385	12	12	0	0,28
5b	2 „	146	113	33	559	408	12	12	0	0,26
6b	3 „	153	121	32	535	404	13,5	13,5	0	0,29
8b	4 „	160	127	33	568	440	9	9	0	0,28

Es wurde deshalb, da nach Angabe von Herrn Dr. Bach der starke Eisengehalt des Abwassers nur zeitweilig vorliegen soll, noch eine weitere Probe zu einer späteren Zeit untersucht, und zwar fand diesmal die Untersuchung unmittelbar im Anschluß an die Probenahme an Ort und Stelle in Holzwickede selbst statt. Die Verhältnisse machten hier nur die Bestimmung der Refraktion möglich. Es wurde gefunden:

	R	R'	Kg
Rohwasser	248	164	84
Biologisch gereinigtes Wasser .	171	138	33

Man sieht, daß hier der Kolloidgehalt des Rohwassers tatsächlich erheblich größer, fast dreimal so groß ist als bei den oben erläuterten eisenhaltigen Proben. Durch die biologische Reinigung geht der Kolloidgehalt sehr stark zurück auf etwa den gleichen Wert, den die übersandten Proben der Tabellen XIV aufwiesen.

Die Q-Werte in Tabelle XIV sind recht konstant und zeigen die eigenartige und zunächst nicht weiter aufgeklärte Tatsache, daß die Q-Werte der biologisch gereinigten Wasser erheblich niedriger sind als der nicht geklärten. Ob diese Tatsache lediglich auf das Verschwinden eines Teiles der organischen Stoffe zurückzuführen ist oder ob auch chemische Veränderungen hier von Einfluß sind, muß zunächst unentschieden bleiben. Einen gewissen Anhalt finden wir allerdings, wenn wir die obigen Quotienten mit den Quotienten aus Glührückstand und Refraktion, also die Werte R/G vergleichen, wie dies in nachstehender Tabelle XV der Fall ist:

Tabelle XV

	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittel
a	0,39	0,41	0,43	0,36	0,39	0,39	0,42		0,399
b	0,36	0,37	0,35	0,36	0,36	0,38		0,36	0,363

Man sieht, daß die so gebildeten Quotienten, denen, nebenbei gesagt, infolge der Ungenauigkeit der G-Bestimmung ein viel geringerer Grad von Zuverlässigkeit zukommt, zwar geringere Abweichungen zwischen der a- und b-Reihe aufweisen, daß aber immerhin noch ein deutlicher Unterschied besteht. Das spricht deutlich gegen die Annahme, daß die Abnahme der Q-Werte durch die biologische Reinigung ausschließlich auf Rechnung der Abnahme an organischen Substanzen zu setzen ist.

F. Wasser der Versuchsanlage Essen-Frohnhausen.

In Essen-Frohnhausen befindet sich eine biologische Versuchsreinigungsanlage. Diese besteht aus einer Reihe von Tropfkörpern, von denen jeder in vier Sektoren mit getrennten Abflüssen geteilt ist. Die vier Sektoren haben verschiedene Füllungen, und zwar Feinkies, groben Kies, feine Schlacke und grobe Schlacke. Die Tropfkörper selbst wurden mit Buchstaben a, b usw. bezeichnet. Die Untersuchung wurde in zwei Wiederholungen ausgeführt. Einmal wurde sofort an Ort und Stelle eine Anzahl von Refraktionsmessungen

vor und nach dem Schütteln ausgeführt, dann wurde eine zweite Serie von Proben etwa zwei Stunden nach der Entnahme im Laboratorium der Emschergenossenschaft bezüglich Refraktion und Permanganatverbrauch untersucht. Die Resultate sind in Tabelle XVI und XVII enthalten.

Tabelle XVI

An Ort und Stelle ausgeführte Messungen.

Bezeichnung der Probe	R	R′	Kg
Rohwasser	464	372	92
Körper a feiner Kies . .	320	270	50
Körper a feine Schlacke	290	246	44
Körper b feine Schlacke	304	260	44

Tabelle XVII

Im Laboratorium ausgeführt.

Bezeichnung der Probe	R	R′	Kg	P	P′	Ko
Rohwasser	432	354	78	152	91	61
Körper a feiner Kies . .	310	262	48	56	35	21
Körper a feine Schlacke	284	236	48	43	32	11
Körper b feine Schlacke	292	248	44	47	34	13

Die im Laboratorium und an Ort und Stelle erhaltenen Ergebnisse stehen durchaus in Uebereinstimmung untereinander. Es sei hierzu bemerkt, daß die Wasserproben für Tabelle XVI und XVII nicht identisch, sondern in einem Zwischenraum von einer halben Stunde bis einer Stunde entnommen worden sind. Der im Rohwasser recht beträchtliche Kolloidgehalt von 92 bzw. 78 Trommelteilen geht durch die biologische Reinigung genau wie in Holzwickede stark zurück, es verbleibt hier aber ein etwas größerer Kolloidgehalt als dort, dem auch ein beträchtlicher Ko-Wert entspricht. Interessant ist es, daß das Verhältnis von Kg/Ko, das bei dem Rohwasser nur etwa 1,3 beträgt, bei dem am schlechtesten gereinigten Wasser (Körper a, feiner Kies) auf den Wert 2,3 heraufgeht und bei den beiden am besten gereinigten Wässern den Wert ca. 4 erreicht. Es ist dies etwa der Wert, den das Abwasser von Aplerbeck aufwies, das von den untersuchten Emscher Wässern das von Industriewässern freieste gewesen ist. Der Wert 1,3 dagegen des Rohwassers stimmt ziemlich gut mit dem Wert 1,5, den wir für die Seifenlösung oben gefunden hatten. Man kann daher vielleicht schon hieraus folgern, daß bei

der biologischen Reinigung eine ganz bestimmte Art von Kolloiden, nämlich die Seifen, Fette und verwandte Stoffe, besonders wirksam vernichtet werden.

Wir möchten hier noch bemerken, daß die an Ort und Stelle ausgeführten Messungen von dem einen von uns in kleinen, nicht als Laboratorium ausgestatteten Wellblechbaracken vorgenommen worden sind. Das Interferometer wird zu diesem Zweck in eigens konstruierten kleinen Handtaschen untergebracht, die alles Nötige enthalten. Es eignet sich in dieser Form vorzüglich als Reiseinstrument. So nahmen die in Essen-Frohnhausen ausgeführten Messungen einschließlich der Aufstellung des Instrumentes und der Probenahme noch keine zwei Stunden in Anspruch.

Das Schütteln der Wasserproben mit Bariumsulfat mußte hier natürlich von Hand vorgenommen werden.

G. Wasser aus einer Versuchsanlage in Frankfurt a. M.

Diese Wasserproben verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Ing. Scheelhaase, Direktor der städtischen Gas- und Wasserwerke in Frankfurt a. M. Sie entstammen einer Versuchsanlage, die das Mainwasser durch Bodenfiltration reinigen soll. Die Proben sind folgendermaßen charakterisiert:

Nr. 1. Rohwasser = Mainwasser wie es ist.

Nr. 2. Vorfilterwasser nach Passieren eines Grobfilters von 2 bis 3 mm Sandkorngröße bei 90 m Filtriergeschwindigkeit in 24 Stunden.

Nr. 3. Feinfilterwasser nach dem Passieren eines Feinfilters. Normales Feinsandfilter mit einer Filtriergeschwindigkeit von 3 m in 24 Stunden.

Nr. 4. Wasser aus einem Brunnen direkt unter der Versickerungsstelle. Das Wasser ist ca. 13 m (zehn Tage) senkrecht abgefallen, ohne daß es sich zu einem geschlossenen Faden vereinigen konnte.

Nr. 5. Wie bei 4 und außerdem hat das Wasser eine horizontale Wanderung von 20 m (ca. 40 Tage) in geschlossenem Wasserfaden zurückgelegt, jedoch ohne sich mit dem Grundwasser zu mischen. (100 Proz. Mainwasser.)

Nr. 6. Wie bei 5, jedoch in 75 m Entfernung (150 Tage) noch keine Mischung mit dem Grundwasser, also 100 Proz. Mainwasser.

Nr. 7. Wie bei 5, jedoch 100 m entfernt (200 Tage). Mischung mit dem Grundwasser ist eingetreten, ca. 66 Proz. Mainwasser.



Nr. 8. Dasselbe, jedoch 130 m entfernt (250 Tage), ca. 60 Proz. Mainwasser.

Nr. 9. Dasselbe, jedoch 260 m entfernt (550 Tage), ca. 20 Proz. Mainwasser.

Nr. 10. Dasselbe, jedoch 385 m entfernt (780 Tage), ca. 8 Proz. Mainwasser.

Nr. 11. Forsthaus-Grundwasser mit ca. 8 Proz. Mainwasser. 500 m (1080 Tage) von der Versickerungsstelle entfernt.

Die Untersuchung, die bei den sehr klaren Wasserproben ohne Schwierigkeit mit der 4 cm-Kammer ausgeführt werden konnte, ergab folgende Resultate:

Tabelle XVIII

Nr.	R	R'	Kg	Kg in Proz. von R	A	P	Q
1	249	194	55	22	387	10,4	0,66
2	242	190	52	21	386	10,4	0,63
3	240	192	48	20	386	10,0	0,61
4	295	249	46	16	474	4,4	0,61
5	218	176	42	19	351	0,8	0,62
6	193	159	34	18	307	0,4	0,63
7	121	102	19	16	208	1,0	0,58
8	223	179	44	20	354	0,6	0,63
9	173	135	38	22	293	0,6	0,59
10	77	70	7	9	146	0,6	0,53
11	40	40	0	0	109	0,2	0,37

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, daß das Grobsandfilter keinen irgend merklichen Einfluß auf das Wasser ausübt. Die Refraktion, der Abdampfrückstand, der Kolloidgehalt und der Permanganatverbrauch sind so gut wie vollständig unverändert geblieben. Eine leichte Aenderung kann möglicherweise durch das Feinfilter eingetreten sein. Der Kolloidgehalt hat etwas abgenommen, ebenso die Oxydierbarkeit, doch bleiben diese Aenderungen noch ziemlich innerhalb der Fehlergrenzen. Im allgemeinen können wir also sagen, daß die Sandfilter nur auf die suspendierten Bestandteile gewirkt haben dürften. Dies entspricht ganz unserem bereits anderweit bekannt gemachten Befund, daß Sand kaum adsorbierend auf die Kolloide wirkt, was vermutlich mit seiner Quellbarkeit in Beziehung zu bringen ist[1]).

Bereits nach dem Passieren der ersten 13 m Erdschicht sehen wir das Wasser merklich verändert. Die Refraktion ist gestiegen,

[1]) Siehe hierüber Koll.-Zeitschr. 13, 281 (1913).

was auf eine Substanzaufnahme aus dem Boden schließen lassen könnte, wenn es sich hier um genau vergleichbare Wässer handeln würde, aber dies ist offenbar nicht der Fall, denn das Wasser der Proben 1, 2 und 3 ist etwa zehn Tage jünger als das der Probe 4, und in dieser Zeit könnte sich der Gesamtgehalt wohl um einige Prozente geändert haben. Eine erhebliche Aenderung aber hat der Permanganatverbrauch erfahren, er ist um mehr als die Hälfte zurückgegangen, und bei Probe 5 ist die organische Substanz fast vollständig verschwunden. Auch der Kolloidgehalt ist erheblich zurückgegangen, was besonders deutlich wird, wenn man nicht die absoluten Kolloidwerte, sondern die in Prozenten der Refraktion ausgedrückten betrachtet. Immerhin ist die Abnahme des Kolloids im Vergleich zur Abnahme der organischen Substanzen merkwürdig niedrig, und man ist geneigt anzunehmen, daß die organischen Stoffe im wesentlichen nichtkolloider Natur seien. Leider reichte die übersandte Wasserprobe nicht aus, um durch Titration geschüttelter Proben diese Annahme zu prüfen. Wir erhielten aber einige Monate später eine zweite Sendung von Wasserproben aus der gleichen Anlage, an der diese Prüfung angestellt wurde. Hier sollen einige der hierher bezüglichen Daten aus dieser Versuchsreihe angeführt werden; die gesamte Untersuchung derselben wird an anderer Stelle verwertet werden. Die betreffenden Befunde sind in Tabelle XIX angegeben.

Tabelle XIX

Bezeichnung der Probe	R	R′	Kg	P	P′	Ko
Rohwasser	246	190	56	13,2	2,4	10,8
Vorfilter	260	196	64	9,2	2,0	7,4
Brunnen 15 m unter Versickerungsstelle	270	238	32	7,2	1,2	6,0
Dasselbe ca. 23 m tief . . .	228	188	40	2,0	1,2	0,8

Aus dieser Tabelle geht nun deutlich hervor, daß die oben angedeutete Möglichkeit keineswegs zutrifft. Im Gegenteil, es ist in diesem Mainwasser fast die gesamte organische Substanz in kolloider Form vorhanden, nur etwa ein Viertel bis ein Fünftel erweist sich als nicht adsorbierbar. Trotzdem beobachten wir auch diesmal ein relativ geringes Zurückgehen des Kolloidgehaltes. Dies beweist uns, daß zwar die organischen fäulnisfähigen Kolloide bei der Bodenfiltration entfernt werden, daß aber unter Umständen größere Mengen

anorganischer Kolloide an deren Stelle aus dem Boden herausgelöst werden können. Ein solches Ersetzen von organischen Kolloiden durch anorganische beim Passieren gewisser Bodenarten ist öfters von uns konstatiert worden. Wir sind soeben damit beschäftigt, die hierfür geltenden Gesetze zu ermitteln.

Kehren wir nun noch einmal zu Tabelle XVIII zurück: In dem Maße, als die Wässer durch Grundwasser verdünnt werden (Probe 5 und folgende), werden sie, wie aus dem R- und A-Wert ersichtlich, zunehmend weicher. Gleichzeitig nimmt der Kg-Wert ab, und zwar im gleichen Verhältnis, wie aus den prozentigen Kg-Werten ersichtlich ist. Dies ist durchaus erklärlich, denn offenbar ändert sich dieses Wasser nur durch Beimengung des äußerst weichen und kolloidfreien Grundwassers 11. Der Effekt der Beimengung ist daher etwa der gleiche, als wenn man destilliertes Wasser zumengen würde. Eine deutliche Aenderung tritt erst wieder bei Probe 8 auf. Hier durchsetzt das Wasser offenbar eine starklösliche Bodenschicht und gleichzeitig nimmt es beträchtliche Mengen anorganischen Kolloides auf, so daß trotz des starken Anwachsens der Refraktion der prozentige Kolloidgehalt auf 20 heraufgeht. Dieses hohe Kolloidverhältnis bleibt auch bestehen bei 9, wo offenbar wiederum die Aenderung ausschließlich in einer Verdünnung mit Grundwasser besteht. Daß es sich nur um Aufnahme anorganischen Bodenkolloids handeln kann, geht ohne weiteres aus den P-Werten hervor, die für die Nr. 8 und 9 praktisch gleich 0 sind. Wesentlich ändern sich die Verhältnisse bei 10 und 11 und das ist durchaus erklärlich, denn hier überwiegt ganz außerordentlich das Grundwasser, das, wenn überhaupt, bei Nr. 11 nur spurenweise mit Mainwasser verunreinigt sein kann. Nehmen wir an, 11 sei das reine Grundwasser, so können wir 40 Trommelteile von Nr. 10 auf Grundwasser und 37 auf Mainwasser zuzüglich den bei 8 aufgenommenen Bestandteilen zurückführen. Von diesen 37 Trommelteilen entsprechen sieben dem Kolloid, das ist aber 19 Proz., also ein dem normalen Kolloidgehalt vollkommen entsprechender Wert. Die Q-Werte schwanken nur innerhalb sehr enger Grenzen, trotz der erheblichen Verdünnung mit Grundwasser, um den Mittelwert 0,62 für alle Proben von 1—9. Bei 10 fällt der Quotient zum ersten Male deutlich, bei 11 sehr kräftig auf nahezu die Hälfte ab. Auch dies ist durchaus verständlich. Beimengung destillierten Wassers dürfte gleichfalls den Quotienten in keiner Weise beeinflussen. Ebensowenig vermag dies das äußerst weiche Grundwasser so lange, als es in einigermaßen beschränkter Menge anwesend ist. Erst da, wo seine

Masse ganz außerordentlich prävaliert, wird sich sein wesentlich niedrigerer Quotient bemerkbar machen.

Zum Schluß sollen noch einige Abwässer aus der Brauindustrie kurze Besprechung finden.

H. Wasser aus der Brauerei Dorndorf a. d. S. 1—3 und Wasser aus der Stadtbrauerei Jena 1a—3a.

Beschreibung der Wässer:

1. Sudhauswasser (Wasser aus den Sudpfannen, stark bierhaltig).
2. Gärkellerwasser (fast klar, nur wenig riechend).
3. Flaschenspülwasser (klar und nahezu geruchlos).

1a. Sudhaus, Jena. Dieses Wasser wurde in einem Abfluß gesammelt und war stark mit Spülwasser verunreinigt.

2a. Gärkeller, schwach sauer, starker Biergeruch.

3a. Faßspülwasser. Gelblich, sehr schwacher Biergeruch.

Die Resultate der Untersuchung finden sich in Tabelle XX zusammengestellt. Die Refraktion nach dem Schütteln wurde einmal am Tage der Einlieferung des Wassers ausgeführt, ein zweites Mal wurden die Proben etwa acht Tage später geschüttelt und im Interferometer untersucht. Man erhält so zwei R'-Werte, die nach den Daten, an denen die Untersuchungen erfolgten, unterschieden sind, und ebenso zwei in gleicher Weise unterschiedene Kg-Werte.

Tabelle XX

Nr.	R	R' 1. 8.	R' 8. 8.	Kg 1. 8.	Kg 8. 8.	P	P'	Ko
1	994	878	846	116	148	563	502	61
2	258	189	176	69	82	46	31	15
3	176	126	156	50	20	2,5	0	2,5
1a	163	105	137	58	26	34	24	10
2a	700	614	536	86	164	326	290	36
3a	205	140	177	65	28	53	28,5	24,5

An dieser Tabelle fällt zunächst die ganz unverständliche Aenderung der Kg-Werte mit der Zeit auf, und zwar beobachtet man, daß diese für die Proben 1, 2 und 2a wachsen, für die Proben 3, 1a, 3a dagegen abnehmen. Die Abnahme ist wohl ohne weiteres verständlich durch die Annahme, daß hier ein Teil des Kolloides aus-

geflockt wird. In allen drei Fällen handelt es sich um Wässer, die stark mit Spülwasser verunreinigt sind, nämlich das Faßspülwasser, das Flaschenspülwasser und das Spülwasser aus dem Jenaer Sudhaus. Die scheinbare Zunahme des Kolloidgehaltes dagegen wurde uns erst verständlich, als eine Reihe refraktometrischer Untersuchungen von Bieren vorlagen. Es sind nämlich die Proben 1, 2a und 2 als ein mehr oder weniger stark verdünntes Bier aufzufassen. Das Jenaer Lagerbier, im Verhältnis 1:10 verdünnt, ergibt etwa eine Refraktion von 1200 Trommelteilen in der 2 cm-Kammer, die Refraktion von Dornburger Bier dürfte ähnlich sein. Der Kolloidgehalt fast aller Biere wurde zwischen 7 und 8 Proz. der Refraktion gefunden. Läßt man ein solches verdünntes Bier stehen, so ändert sich die Refraktion sehr rasch, und zwar nimmt dieselbe ab. So zeigte ein im Verhältnis von 1:10 verdünntes Münchner Bier am 6. November 12 Uhr mittags eine Refraktion von 1677 Trommelteilen der 2 cm-Kammer, am 7. November 10 Uhr vormittags nur noch 1644, am 8. November 11 Uhr vormittags 1610 und am 10. November 5 Uhr nachmittags 1580 Trommelteile. Es hatte also die Refraktion des verdünnten Bieres während rund 100 Stunden 97 Trommelteile an Refraktion eingebüßt, d. i. ca. 6 Proz. Der Kolloidgehalt erwies sich nach dieser Zeit als nahezu unverändert. Es ist also erklärlich, daß am 8. August die R′-Werte erheblich niedriger gefunden wurden, als am 1. August, und da die R-Werte nicht neu bestimmt worden waren, so ist die scheinbare Zunahme an Kolloid ohne weiteres verständlich. Die Aenderung der Refraktion mit der Zeit ist stark verschieden bei den verschiedenen Bieren, und so ist auch der verschieden starke Einfluß der Zeit auf Probe 1 und 2a erklärt.

Die drei spülwasserhaltigen Proben weisen einen starken Parallelismus in ihrem Verhalten auf. Auffallend ist hier nur der eigentümlich niedrige Wert von P und Ko für Probe 3. Dieser dürfte sich wohl dadurch erklären, daß die Titrationen einen Tag nach den Refraktions- und Schüttelversuchen angestellt worden waren, und daß infolgedessen bereits ein Teil der Kolloide ausgeflockt war, der bei der Probe 3 besonders erheblich sein konnte.

Allgemeiner Ueberblick.

Im vorstehenden ist also an einer großen Reihe von Beispielen gezeigt worden, daß die neue Methode der Kolloidbestimmung einige neue und, wie uns scheint, nicht unwichtige Tatsachen über die Rolle und das Verhalten der Kolloide in den Abwässern gewerblicher und

haushältlicher Art aufzudecken vermag. Durch Kombination der refraktometrischen Kolloidbestimmung, die uns das gesamte Kolloid angibt, und der Oxydierbarkeit vor und nach dem Ausschütteln, die lediglich die organischen fäulnisfähigen Kolloide zu erkennen gestattet, können wir organische und anorganische Kolloide nebeneinander erkennen.

Wir sehen hierbei die interessante Tatsache, daß die organischen Kolloide fast bei allen, namentlich den natürlichen Reinigungsmethoden ziemlich rasch verschwinden, während die anorganischen zumeist bei diesen Reinigungsvorgängen unverändert bleiben. Hieraus können wir den Schluß ziehen, daß die meisten Böden nur eine geringe adsorbierende Wirkung auf Kolloide ausüben und daß ihr reinigender Einfluß im wesentlichen katalytischer Natur ist[1]). Diese Katalyse setzt zwar nach unseren Auffassungen ebenfalls eine gewisse Adsorption voraus, die aber relativ gering sein kann. Diese Tatsache ist mit unseren bisherigen Befunden über die Adsorbierbarkeit von Kolloiden durchaus im Einklang, denn es werden dieselben ja nur von kristallinischen Stoffen deutlich, von amorphen und kolloiden Stoffen dagegen nur wenig adsorbiert. Die im wesentlichen katalytische Art der Beseitigung der Kolloide durch Böden bedingt es auch, daß dieselben nicht erheblich schneller durch Absättigung ihrer Oberflächen unwirksam werden, und sich nach einiger Ruhezeit meist wieder erholen. Der Zusammenhang zwischen Adsorption und Oberflächenkatalyse läßt es natürlich wahrscheinlich erscheinen, daß stark adsorbierende mit viel kristallinischer Substanz durchsetzte Böden die Kolloide rascher beseitigen werden als solche, bei denen, wie beim Kaolin, die kristallinischen Stoffe stark in den Hintergrund treten.

Für Wasser aus Haushaltungen ließ sich die scheinbar allgemein gültige Beobachtung machen, daß etwa die Hälfte bis zu einem Drittel der organischen fäulnisfähigen Substanz in kolloider Form vorliegt und daher bei geeigneten Vorrichtungen direkt filtrierbar ist. Diese Tatsache geht am besten aus nachstehender kleinen Tabelle XXI hervor.

Dieser Befund steht in bester Uebereinstimmung mit älteren Befunden von W. Biltz und O. Kröhnke[2]), der durch Dialyse die kolloiden von den nichtkolloiden Stoffen der Abwässer trennte und

[1]) Vgl. hierüber auch z. B. R. Marc, Ueber die Wirkung der kristallinischen und nichtkristallinischen Bestandteile der Böden bei der Filtration von Abwässern; Silikat-Zeitschr. 1, Heft 8 (1913).

[2]) W. Biltz und O. Kröhnke, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1745 (1904).



Tabelle XXI

Bezeichnung	Tabelle und Nr.	Ko	P	Ko in Proz. von P
Abwasser Jena	VIII Nr. 2	22,4	53,2	42
Kläranlage Aplerbeck . . .	IX Mittelwerte	13,5	33,2	41
Kläranlage Lütgendortmund	X Mittelwerte	26,8	54,8	49
Essen-Frohnhausen . . .	XVII Rohwasser	61	152	40

durch Permanganattitration vor und nach der Dialyse ihre Oxydierbarkeit bestimmte. Biltz gibt an, daß in Haushaltungswässern etwa $^1/_2$—$^1/_3$ der organischen Substanz kolloid sei. Neuerdings hat auch J. H. Johnston[1]) in ähnlicher Weise den Kolloidgehalt von häuslichen Abwässern bestimmt und gibt denselben zu 52 Proz. der organischen Substanz an.

Abgesehen von der Verwendung des Interferometers zu Kolloidbestimmungen, ist in der vorstehenden Abhandlung noch besonderes Gewicht auf die Bestimmung der Gesamtrefraktion und einen Vergleich derselben mit der Rückstandsbestimmung gelegt worden. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes ist ja gewissermaßen die Achillesferse des Wasserchemikers. Zwar herrschen wohl Vereinbarungen über Dauer und Stärke der Erhitzung des Trockenrückstandes, aber dennoch dürften zwei in verschiedenen Laboratorien ausgeführte Bestimmungen an ein und derselben Substanz schwerlich auf mehr als einige Prozent miteinander übereinstimmen. Die Refraktionsbestimmungen dagegen sind natürlich absolut reproduzierbar und unabhängig von dem Untersuchungsinstrument, sofern man nur die Messungen auf eine ein für allemal festzulegende Eichsubstanz, z. B. KCl beziehen würde. Nun hat sich zwar ergeben, daß die Quotienten aus Refraktion und Rückstand zwar für Wasser ähnlicher Art und ähnlicher Herkunft ziemlich streng konstant sind, und daß hier also die Refraktionsbestimmung ohne weiteres die umständlichere und ungenauere Rückstandsbestimmung zu ersetzen vermag, daß aber für Wasser sehr verschiedener Art die Quotienten stark verschieden ausfallen. Hier ist nun zu bemerken, daß ja auch die Rückstandsbestimmungen verschiedener Wässer miteinander keineswegs direkt vergleichbar sind, denn bei einem Wasser mit stark organischem oder wasser-

[1]) J. H. Johnston, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl.-Heft 2, 1 (1908).

haltigem Rückstand hat die gleiche Rückstandsmenge eine ganz andere Bedeutung, als bei einem Wasser, dessen Rückstand z. B. überwiegend aus Chloriden besteht.

Für Wässer verschiedener Herkunft und Natur ist daher der Rückstand ebensowenig charakteristisch als die Refraktion, dagegen ist der Quotient dieser beiden Zahlen eine, wie es scheint, recht charakteristische Konstante. Um dies besonders deutlich zu machen, haben wir in nachstehender Tabelle XXII die Q-Werte sämtlich umgerechnet auf die 4 cm-Kammer der verschiedenen in dieser Arbeit ausgeführten Bestimmungen noch einmal übersichtlich zusammengestellt, und zwar sind dieselben nach ihrer Größe geordnet.

Tabelle XXII

Nr.	Definition des Wassers	Tabelle	Nr.	Q
1	Grundwasser fast rein (Frankfurter Gegend)	XVIII	11	0,37
2	Saalewasser normal	VIII	1	0,59
3	Holzwickede, Abwasser biologisch gereinigt	XIV	1b—8b	0,56
4	Mainwasser nach erfolgter Bodenfiltration (Brunnenwasser) . .	XVIII	4—9	0,60
5	Gerbereiwasser in X durch künstliche Filtration von Gerbereikolloiden fast völlig befreit. .	V	2	0,62
	do. do.	VI	2a	0,65
6	Mainwasser roh	XVIII	1	0,66
7	Holzwickede, geklärtes Abwasser .	XIV	1a—7a	0,67
8	Jenaer Abwasser fäkalhaltig . .	VIII	2	0,70
9	Kläranlage Essen-Nord	XI	Mittel	0,70
10	Kläranlage Aplerbeck	IX	"	0,74
11	Bachwasser aus X stark mit Gerbereikolloiden verunreinigt .	V	1	0,74
12	Kläranlage Lütgendortmund-Süd .	X	Mittel	0,76
13	Kläranlage Recklinghausen . . .	XII	"	0,80
14	Kläranlage Teutoburgia	XIII	"	0,84

Man erkennt ohne weiteres, daß der Quotient um so stärker gefunden wird, je schlechter das Wasser ist. Nr. 1 ist ein ganz reines oder fast reines Grundwasser. Die Wässer 2—6 sind Wässer, die zwar als Trinkwasser kaum empfehlenswert, wohl aber geeignet zum Viehtränken sein dürften. Mit Nr. 7 beginnen die fäulnisfähigen Abwässer, deren Quotient sich also im wesentlichen zwischen 0,7 und

0,8 bewegt. Die in der Tabelle II und III angeführten Q-Werte konnten hier nicht mit verglichen werden, da sie mit einem ganz anderen Apparat bestimmt worden sind.

Es erschien von diesem Gesichtspunkte aus interessant, einmal den Quotienten verschiedener trinkbarer Wässer, Leitungswasser, zu untersuchen. Es ergab sich, daß derselbe ziemlich erheblich schwankt etwa innerhalb der Grenzen, die die verschiedenen Quotienten der Tabelle XXII zeigen, wie aus Tabelle XXIIa sich ergibt. Im allgemeinen haben, wie man sieht, bei diesen reinen Wässern die weichsten den tiefsten Quotienten.

Tabelle XXIIa

Bezeichnung des Wassers	R	A	Q
Leitung Würzburg . .	629	845	0,74
Leitung Braunschweig .	518	790	0,66
Leitung Jena	384	464	0,83
Leitung Dresden . .	161	250	0,64
Leitung Leipzig . . .	102	176	0,58
Leitung Gotha . . .	23	58	0,40

Ueber die Bestimmung von Refraktion und Kolloid in vergleichbarem Maße.

In Vorstehendem hatten wir sämtliche Refraktionen und auch den optisch bestimmten Gehalt an Gesamtkolloid in Trommelteilen unseres Apparates zum Ausdruck gebracht. Das ist natürlich kein vergleichbares Maß, denn die Empfindlichkeit ist abgesehen von der Länge der Kammer auch noch sehr stark von der Dicke der Kompensatorplatte abhängig, die für jeden Apparat verschieden sein kann, und die in Trommelteilen zum Ausdruck gebrachten Refraktionen verschiedener Apparate lassen sich daher untereinander meist nicht vergleichen. Um vergleichbare Werte zu haben, was natürlich sehr wichtig erscheint, um die Resultate verschiedener Laboratorien untereinander vergleichen zu können, muß man die gefundenen Trommelteile auf irgendeine Vergleichssubstanz beziehen. Von dieser Vergleichssubstanz muß gefordert werden, daß sie im Handel in großer Reinheit erhältlich, leicht abwägbar, leicht wasserfrei zu erhalten und in Lösung gut haltbar sei. Am geeignetsten erscheint KCl, das allen diesen Forderungen weitgehend entspricht. Dieser Stoff eignet sich auch deshalb gut als Bezugsstoff, weil seine Refraktion, selbst bis zu recht hohen

Konzentrationen der Konzentration streng proportional ist. Es geht dies ohne weiteres aus der kleinen Tabelle XXIII hervor. Hier sind die Konzentrationen in mg KCl pro Liter ausgedrückt. Durch Multiplikation der gefundenen Trommelteile mit der mittleren Proportionalitätskonstante k der Tabelle können wir alle im vorstehenden angeführten Refraktionen, soweit sie mit der 2 cm-Kammer bestimmt worden sind, auf Kaliumchlorid umrechnen, d. h. angeben, wieviel mg KCl im Liter die betreffende Refraktion entsprechen würde. Für Werte, die mit der 4 cm-Kammer gemessen worden sind, muß mit einer halb so großen Konstante zur Reduktion auf mg KCl multipliziert werden.

Tabelle XXIII

KCl mg pro Liter	Trommelteile 2 cm-Kammer	k
5000	1095	4,57
4000	875	4,57
3000	665	4,51
2000	442	4,53
1000	213	4,69
		Mittel: 4,574

Auch für das Kolloid ist es am besten, es einfach in mg KCl pro Liter auszudrücken, was natürlich nichts anderes besagt, als daß so viel Kolloid in der Lösung ist, daß seine Refraktion gleich der der betreffenden KCl-Lösung ist. Es ist hier aber noch etwas anderes zu beachten. Bisher haben wir einfach die beim Schütteln verschwundenen Trommelteile gleich dem Kolloid gesetzt. Das ist zweifellos nicht ganz berechtigt, denn es handelt sich bei der Adsorption um ein Gleichgewicht, das ja nur in extremen Fällen vollständig auf der Seite des Adsorbens liegt. Wenn man die wirklich adsorbierbare Menge kennen lernen will, also den tatsächlichen Kolloidgehalt, so muß man sich erst überzeugen, inwieweit bei den vorliegenden Verhältnissen diese Voraussetzung gegeben ist, und event. eine Korrektion einführen. Zu diesem Zweck ist es ratsam, mit dem jeweiligen als Adsorbens benutzten Bariumsulfat eine Reihe von Adsorptionsversuchen auszuführen. Als adsorbierbaren Stoff ist es am ratsamsten Albuminlösung zu wählen, da wohl die Hauptmenge der fäulnisfähigen Kolloide der Abwässer albuminähnlichen Charakters ist. In der nachfolgenden Tabelle XXIV findet man einen solchen Kontrollversuch.

Tabelle XXIV

R in Trommelteilen	Adsorbiert in Trommelteilen	R in mg KCl	Adsorbiert in mg KCl
125	107	572	489
100	90	458	412
76	74	348	339
50	48	229	220
25	23	114	105
13	12	59,5	55

Man sieht, daß bei nicht zu hohen Gehalten von Kolloid dieses sehr nahe vollständig aus der Lösung entfernt wird. Bei erheblichem Kolloidgehalt bleibt die adsorbierte Menge gegen die vorhandene merklich zunehmend zurück. Dies Zurückbleiben macht für die höchste hier in Frage stehende Kolloidkonzentration, die zugleich auch etwa der höchsten von uns in Abwässern gefundenen entspricht rund 15 Proz. aus. Um diesen Betrag wäre also scheinbar die gefundene Kolloidmenge zu korrigieren, um die wahre Kolloidmenge zu finden. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß diese Differenz in Wahrheit erheblich geringer ist und fast ausschließlich durch die im Albumin offenbar noch vorhandenen anorganischen Salze bedingt ist. Es geht dies ohne weiteres aus der Tabelle XXV hervor, in der die Permanganattitrationen dieser Albuminlösungen vor und nach dem Ausschütteln zusammengestellt sind.

Tabelle XXV
Permanganatverbrauch in mg Sauerstoff pro Liter.

Vor dem Ausschütteln	Nach dem Ausschütteln
157,6	4,4
134,8	2,0
100,8	0,0
62,8	0,0
34,0	0,0
15,6	0,0

Man sieht, daß hier die stärkste Abweichung nur etwa 2,5 Proz. beträgt, und es ist daher eine Frage der Uebereinkunft und des Geschmackes, ob man hierfür eine Korrektion einführen soll. In der vorliegenden Abhandlung ist dies nicht geschehen, aus der Erwägung heraus, daß bei der Verschiedenartigkeit im Verhalten der einzelnen Kolloide die gefundenen Zahlen doch immer nur Vergleichswerte und

keine absoluten Werte darstellen können. Unter allen Umständen aber wird es dringend zu raten sein, einen jeden neuen Vorrat von Bariumsulfat auf seine Adsorptionsfähigkeit in der Weise zu prüfen, wie es in den vorstehenden Tabellen XXIV und XXV geschehen ist.

Zum Schluß möchten wir noch folgendes hervorheben: Wir glauben durch unsere Untersuchungen die Frage so weit gefördert zu haben, daß ihre weitere Ausarbeitung den technischen Speziallaboratorien überlassen bleiben kann, wir sind aber gerne bereit, etwa noch auftauchende Schwierigkeiten, die zu unserer Kenntnis gebracht werden, durch eine weitere Reihe von Untersuchungen wenn möglich zu beseitigen.

Jena, Dezember 1913

Phys.-Chem. Laboratorium des Mineralog. Instituts.

Experimentelle Untersuchungen über die Quellungsfähigkeit der verschiedenen Muskelarten in Säurelösungen.

Von Rudolf Arnold (Zeitz).

(Aus der med. Klinik zu Jena. Direktor: Geh. Rat Prof. Dr. R. Stintzing.)

(Eingegangen am 3. Februar 1914.)

Durch seine Arbeit über das Oedem hat M. H. Fischer[1]) neue Gesichtspunkte in die Frage nach der Entstehung des Oedems gebracht, indem er das übergeordnete Problem: wieso vermag Protoplasma überhaupt Wasser zu binden? zu lösen versucht.

Bisher hatte man nur nach den Ursachen des als klinisches Krankheitssymptom interessierenden Oedems geforscht und zu seiner Erklärung die verschiedensten Theorien aufgestellt. Von diesen erlangten vor allem zwei eine größere Bedeutung: die eine nahm an, daß eine Aenderung im Drucke des Blutes oder der Lymphe für die Entstehung des Oedems verantwortlich zu machen sei und daß infolge erhöhten Druckes diese Flüssigkeiten gezwungen würden, durch die Gefäßwand hindurchzutreten.

Die zweite Theorie, die besonders durch Experimente von Pflanzenphysiologen, wie W. Pfeffer und H. de Vries gestützt wurde, ging von der Annahme aus, daß die Zellen von einer Membran umgeben würden, die für Wasser wohl durchgängig, für in Wasser gelöste Stoffe aber undurchgängig sei. Wenn nun der osmotische Druck der die Zelle umgebenden Flüssigkeit größer oder geringer war als derjenige, der innerhalb der Zelle herrschte, so sollte diese Wasser aufnehmen oder abgeben.

Die Verfechter dieser Theorien suchten also die Ursache für die Oedembildung außerhalb der Zelle, jedenfalls nicht im Protoplasma der Zellen oder im Gewebe selbst. Diese letztere Auffassung vertritt M. H. Fischer.

Durch Versuche an Froschschenkeln, die dicht oberhalb des Knies abgebunden wurden, und in Flüssigkeiten verschiedener Säure- und

---

[1]) M. H. Fischer, Das Oedem; deutsche Uebersetzung von Karl Schorr und Wo. Ostwald (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1910).

Alkaleszenzgrade getaucht wurden, zeigte er, daß eine ödematöse Schwellung resp. eine Wasserzunahme der Gewebe auch nach Aufhebung jeder Zirkulation entstehen kann, und wollte damit die Unhaltbarkeit jener zuerst erwähnten Theorien erweisen.

Größere Versuchsreihen wurden notwendig, um auch die zweite Theorie, die Annahme besonderer, für Salze impermeabler Zellmembranen als nicht zwingend zu erweisen. Auch in dieser Richtung liegen M. H. Fischer's Studien auf dem Gebiete der Kolloidchemie.

Wir teilen die Kolloide nach dem Vorgange von J. Perrin, Wo. Ostwald[1]), H. Freundlich usw. ein in lyophile und lyophobe. Die Hauptmasse des lebenden Organismus besteht aus kolloidem Material; der größte Teil desselben gehört der lyophilen Gruppe der Kolloide an. Es war daher von höchstem Interesse, zunächst einiges über die Quellung lyophiler Kolloide zu erfahren.

M. H. Fischer wählte unter den Vertretern dieser Gruppe das Fibrin und die Gelatine zu seinen Versuchen und fand folgende Ergebnisse: Bringt man Fibrin in eine Säurelösung und in destilliertes Wasser, so quillt es in der Säurelösung stärker als in Wasser. Beobachtet man weiter die Fibrinquellung in äquinormalen Lösungen verschiedener Säuren, so ergibt sich, daß die Quellung am stärksten in Salzsäure und am schwächsten in Schwefelsäure erfolgt. Fischer stellte eine Säurereihe auf, deren Reihenfolge den Grad der Quellung angibt: z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure. Es hängt also der Quellungsgrad von der Säurekonzentration ab, jedoch nicht in der Weise, daß eine beliebige Steigerung der Säurekonzentration eine parallele Erhöhung des Quellungsgrades bewirkt; es wird vielmehr ein Maximum oder Optimum der Quellung erreicht, über das hinaus eine Verminderung der Wasseraufnahme erfolgt (Revertierung der Quellung).

Aehnlich liegen die Quellungsverhältnisse des Fibrins in Laugenlösungen.

Wenden wir uns jetzt den Quellungsversuchen M. H. Fischer's mit Gelatine zu, so ergeben sich hier manche Analogien zu denen mit Fibrin.

Betrachtet man die Versuche M. H. Fischer's und die anderer Autoren vor ihm, wie die von F. Hofmeister[2]), Wo. Ostwald[3]),

[1]) Wo. Ostwald, Zur Systematik der Kolloide. (Koll.-Zeitschr. **1**, 291 [1907]).

[2]) F. Hofmeister, Archiv f. exper. Patholog. u. Pharm. **27**, 395.

[3]) Wo. Ostwald, Pflüger's Archiv **108**, 563.



Wo. Pauli[1]) und K. Spiro[2]), so zeigt sich, daß Gelatine ebenso wie Fibrin in Säurelösungen stärker quillt als in destilliertem Wasser, und daß auch Gelatine in verschiedenen Säurelösungen in der oben angegebenen Reihenfolge verschieden stark quillt. Auch bei der Gelatine wird ein Konzentrationsoptimum erreicht, über das hinaus eine Verminderung der gebundenen Wassermengen eintritt.

Zwei wichtige Unterschiede in der Quellung des Fibrins und der Gelatine sind zu erwähnen. Zunächst vermag Fibrin eine absolut größere Wassermenge zu binden als Gelatine, sodann aber erreicht Fibrin seine maximale Quellung in viel geringer konzentrierten Säurelösungen als Gelatine.

Die Ausführungen Fischer's über die Quellung des Fibrins und der Gelatine in Säurelösungen sind für seine angeführten Versuche und für die Erklärung unserer eigenen Versuchsergebnisse von Bedeutung.

M. H. Fischer vergleicht nämlich die Verhältnisse bei der Quellung dieser einfachen lyophilen Kolloide, der Gelatine und des Fibrins, mit der Art der Wasserbindung, wie sie im Muskel stattfindet.

Interessant sind zunächst die in dieser Richtung unternommenen Versuche J. Loeb's[3]), die zeigten, daß der Gastrocnemiusmuskel des Frosches in verschiedenen Säure- und Laugenlösungen bedeutende Wassermengen bindet. J. Loeb zog daraus den Schluß, daß ein Muskel sein Gewicht nicht ändert, wenn er sich in einer dem Blute isosmotischen Lösung befindet, dagegen sein Gewicht zu- oder abnimmt, wenn die Lösung geringeren resp. höheren Druck hat.

Auch andere Autoren, wie R. E. Webster[3]) und E. Overton[4]), kamen zu dem Schlusse, daß die Wasserbindung nur auf Grund osmotischer Wirkungen zu erklären sei. Webster's sorgfältige Untersuchungen zeigten unzweideutig, daß einfache osmotische Wirkungen ganz außer Frage kommen. E. Overton nahm an, daß die Zelle von einer Membran umgeben sei, die für einige Stoffe permeabel, für andere, z. B. Salze, impermeabel sei. Diese Theorie mag wohl die Aufnahme lipoidlöslicher Stoffe verständlich machen — der osmotischen Membrane um die Zelle wurden lipoide Eigenschaften zugesprochen — aber nicht die Aufnahme von Salzen, die doch nachweislich in die Zelle eintreten können.

[1]) Wo. Pauli, Pflüger's Archiv **67**, 219.
[2]) K. Spiro, Hofmeister's Beiträge zur chem. Physiol. **5**, 276.
[3]) Jaques Loeb, Pflüger's Archiv **69**, 1; **71**, 475; **75**, 303.
[4]) Ralph W. Webster, University of Chicago Decennial Publications 10.
[5]) E. Overton, Pflüger's Archiv **92**, 115.

Diese unbefriedigenden und teilweise den bekannten Tatsachen widersprechenden Ergebnisse der Untersuchungen dieser Autoren erklärt M. H. Fischer damit, daß keiner von ihnen den zeitlichen Verlauf der Wasserbindung des Muskels unter verschiedenen Bedingungen untersuchte. Er stellte solche Versuche am Froschmuskel an und erhielt dabei Resultate, die den oben angeführten über die Quellung der Gelatine und des Fibrins ähnlich sind.

Der in eine Säurelösung verbrachte Muskel quillt in dieser stärker als in destilliertem Wasser. In Lösungen verschiedener Säuren ist der Quellungsgrad ein verschieden hoher, und zwar gleichfalls nach Maßgabe der oben erwähnten Säurereihe: Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure. Der erreichte Quellungsgrad des Muskels ist von der jeweiligen Säurekonzentration nur bis zu einem bestimmten Punkte abhängig, über den hinaus weitere Konzentrationssteigerungen eine Verminderung der Menge des gebundenen Wassers zur Folge hat.

Durch die Analogien in der Wasserbindung durch tote Kolloide, Fibrin und Gelatine, und der Wasserbindung durch den Muskel glaubt M. H. Fischer zu der Folgerung berechtigt zu sein, „daß die Wasserbindung durch den Muskel in erster Linie durch die Zustandsform der in ihm enthaltenen Kolloide bestimmt wird", d. h. mit anderen Worten: Jede osmotische Theorie oder die Annahme besonderer Zellmembranen ist hinfällig oder unnötig, wenn man die Kolloide — und die Zellsubstanz besteht aus einem Gemisch verschiedener kolloider Lösungen — als die maßgebenden Faktoren ansieht, die die Menge des von den Geweben gebundenen Wassers bestimmen.

Die Hauptursache für die Entstehung des Oedems wäre demnach also in einer über das normale Maß hinaus gesteigerten Affinität der Kolloide zu Wasser zu suchen, und die Hauptursache für diese Steigerung sieht M. H. Fischer in einer Anhäufung von Säuren in den Geweben.

Ueber den zeitlichen Ablauf der Oedembildung, also der Quellung, geben Fischer's Versuche wertvolle und interessante Aufschlüsse. Es ergab sich, daß bis zu einer gewissen Zeit ein Anstieg der gebundenen Wassermenge stattfindet, dann aber ein Wasserverlust eintritt, in der graphischen Darstellung also die Kurve sich umkehrt (Revertierung). Die Erklärung dieser auffälligen Erscheinung ist einmal in dem Verlust an Muskelsubstanz durch Auflösung in der Säure- oder Laugenlösung zu suchen, der wohl nur eine kleine Rolle spielt, zudem auch in verschiedenen Lösungen meist der gleiche bleibt. Autolytische Vorgänge sind dagegen ohne jede Bedeutung, wie ver-

gleichende Untersuchungen mit frischen und acht Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrten Froschschenkeln ergaben: die Wasserbindungskurven waren die gleichen.

Von großer Bedeutung für den nachfolgenden Wasserverlust sind vielmehr vor allem folgende Tatsachen: Wenn man Gelatinestücke in bestimmt konzentrierten Säurelösungen der Quellung überläßt, so zeigt es sich, daß bei jeder Erhöhung der Konzentration der Säure eine Vermehrung der Quellung stattfindet, jedoch wird ein Konzentrationsoptimum erreicht, über das hinaus eine weitere Steigerung nicht mehr mit einem Anstieg der Quellungskurve, sondern mit einer Umkehr derselben beantwortet wird. M. H. Fischer zeigte, daß die gleichen Verhältnisse bei der Säurequellung des Muskels bestehen und es im Muskel nach seiner Abtrennung vom Körper zur Bildung von Säuren komme. Erreichen nun diese im Muskel gebildeten Säuren eine gewisse Konzentration, die das Konzentrationsoptimum für die Quellung des Muskels überschreitet, so tritt eben ein Wasserverlust auf.

Die bisherigen Erörterungen hatten den Zweck, die Wichtigkeit experimenteller Untersuchungen über die Quellungsverhältnisse des Muskels, besonders in Säurelösungen, im Hinblick auf die so eifrig umstrittene Frage nach der Ursache des Oedems darzulegen. Die Kolloidchemie hat noch in eine andere hiermit verwandte Frage neue Gesichtspunkte gebracht. Diese Frage lautet nach der Kontraktilität des Muskels.

Nachdem Rollett vergebens nach einer befriedigenden Lösung des Problems gesucht hatte, stellte Th. W. Engelmann[1]) eine Theorie auf, die sich auf die Beobachtung der Muskelfasern unter dem Nicol stützte und besagte, daß die anisotrope Substanz bei der Kontraktion auf Kosten der isotropen Substanz der Muskelfibrille wachse, und zwar durch Verschiebung von Flüssigkeit; daß es sich ferner bei der Muskelkontraktion um eine direkte Umwandlung von Wärme in mechanische Energie handele.

Dagegen zeigten F. Meigs[2]) und Mc. Dougall[3]), daß der absolute Unterschied zwischen isotroper und anisotroper, einfach- und doppeltbrechender Substanz, nicht bestehe, es sich vielmehr dabei um

---

[1]) Th. W. Engelmann, Ueber den Ursprung der Muskelkraft (Leipzig 1893).

[2]) F. Meigs, Mechanic. theory of muscul. contraction. (Amer. Journ. of Physiology **14**, 1905.)

[3]) Mc. Dougall, Theory of muscular contraction. (Journ. of Anat. and Physiology **32**, 1898.)

Fehlerquellen in der Methodik, teils um graduelle und relative Unterschiede in der Anisotropie handelt. Nach diesen Autoren geht die Wasserverschiebung bei der Kontraktion nicht, wie Th. W. Engelmann annahm, zwischen diesen beiden Substanzen vor sich, sondern zwischen der gesamten Fibrille und dem Sarkoplasma.

Engelmann's Theorie war eine thermodynamische, da er die Muskelkraft aus der bei der physiologischen Verbrennung entwickelten Wärme ableitet. Th. W. Engelmann gibt an, daß ein Muskel bei einer Zuckung um 0,001 ° C wärmer wird und die für die Konktraktion verfügbare Energie durch Verbrennung von Kohlehydraten zu CO_2 und H_2O geliefert wird, und berechnet daraus, daß nur 0,004 mg Kohlehydrat in jedem Gramm Muskelsubstanz verbrannt zu werden braucht, um den ganzen Effekt hervorzurufen. Die Temperatur der Verbrennungsherde, die doppeltbrechenden Teilchen des Muskels, sollen denn auch eine so hohe Temperatur zeigen, daß nur ihre Kleinheit und geringe Zahl es verhindert, sie leuchten zu sehen.

Dieser thermodynamischen Theorie Engelmann's trat Biedermann[1]) in seiner Abhandlung „Ueber die vergleichende Physiologie der irritablen Substanzen" insofern entgegen, als er die Hauptursache für die Muskelkontraktionen in chemischen Vorgängen, in der Quellung der im Muskel enthaltenen Kolloide suchte.

Wie Biedermann ausführt, zeigen die Vorgänge bei der Quellung der Muskelfaser in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit denen bei der Quellung gewisser Kolloide, besonders der einer weichen Gelatinegallerte. Diese besitzt wie alle kontraktilen Substanzen im Tierreich in gedehntem Zustande die Eigenschaft der Doppeltbrechung, ist kontraktionsfähig, d. h. sie quillt in Lösungen chemischer Reagenzien, z. B. Säuren. Je stärker nun die Dehnung wird, umso deutlicher tritt die Doppeltbrechung hervor, um so mehr steigt der Effekt der Kontraktion.

Es ist das Verdienst von M. Heidenhain und A. Rollett, zuerst auf den Zusammenhang zwischen Quellung und Muskelkontraktion hingewiesen zu haben. Die anisotrope Substanz der Muskelfibrille quillt nämlich in verschiedenen verdünnten Säuren z. B. in genau der

[1]) Biedermann, Ueber die vergleichende Physiologie der irritablen Substanzen. (Ergebnisse der Physiologie 8, 1909.)

[2]) A. Rollett, Kontraktilität und Doppelbrechung der quergestreiften Muskelfasern. (Denkschrift der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien, 58, 1891.)



gleichen Weise wie bei der Muskelkontraktion, d. h. sie wird kürzer und voluminöser.

Wie nun J. Grober[1]) in seiner Arbeit „Ueber den zeitlichen Ablauf der Quellung ungedehnter Kolloide“ hervorhebt, werden im lebenden Muskel die eventuell vorhandenen Quellungsgelegenheiten für den Kontraktionsvorgang in Frage kommen. Solche Quellungsgelegenheiten sind vorhanden; im tätigen Muskel werden Säuren, z. B. Milchsäure, gebildet, die eine Zeit lang in der unmittelbaren Nähe der Muskelelemente verweilend, diese beeinflussen können, und die so stattfindenden Quellungsvorgänge sind ausreichend, um die bei der Muskelkontraktion wirkenden Kräfte zu erzeugen.

In seiner oben zitierten Arbeit machte J. Grober als erster den Versuch, den „zeitlichen Ablauf der chemischen Quellung mit Rücksicht auf ihre Heranziehung zur Erklärung der Muskelkontraktion“ festzustellen, und kam zu dem Ergebnis, daß sich die ungedehnten Kolloide im zeitlichen Ablauf ihrer Quellung gleich den gedehnten verhalten, und daß der Quellungsvorgang sowohl wie der der Schrumpfung so schnell vor sich geht, daß man ihn mit der Schnelligkeit der Muskelkontraktion und Erschlaffung vergleichen darf; womit die Auffassung der Muskelkontraktion als einer chemisch verursachten Kolloidquellung eine wichtige Stütze erhalten hat.

Diese wichtigen Beziehungen der Säurequellung also zum Problem des Oedems sowohl wie zu dem der Muskelkontraktion waren uns die Anregungen zu unseren nachfolgenden Versuchen.

Zunächst ist unseres Wissens das Verhalten der verschiedenen Muskelarten bei der Quellung in Säurelösungen noch nicht genauer untersucht worden. J. Grober war der erste, der in dieser Richtung Versuche unternahm und die dabei gewonnenen Ergebnisse auf der Naturforscherversammlung 1912 in Münster vortrug. Er stellte damals weitere Versuche als wünschenswert hin und seiner gütigen Anregung sind wir bei den unserigen gefolgt.

Nach einer weiteren Arbeit Grober's, die wir oben anführten, waren ferner aus dem Verhalten der verschieden gebauten Muskeln bei der Säurequellung Schlüsse zu erwarten, die zur Erklärung der Natur des Quellungsvorganges, der Kontraktion des Muskels beitragen könnten.

[1]) J. Grober, Ueber den zeitlichen Verlauf der Quellung ungedehnter Kolloide. (Münch. med. Wochenschr. 1912, 2433.)



Schließlich standen unsere Versuche in naher Beziehung zu denen von M. H. Fischer angestellten und ließen Aufklärungen über die Beteiligung der verschiedenen Muskeln am klinischen Oedem erhoffen.

Was nun diese Versuche anbelangt, so ist über die Technik bei ihrer Anordnung folgendes zu bemerken: Um aus unseren Versuchen Ergebnisse zu erhalten, die den normalen und im Organismus herrschenden Verhältnissen nach Möglichkeit entsprechen, wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, Organstücke von Menschen zu erhalten, bei denen der Tod erst vor relativ kurzer Zeit erfolgt war. Sofort nach Eröffnung der Leiche wurde je ein Stück aus dem Uterus, dem Herz und dem Pectoralis herausgeschnitten und in eine feuchte Kammer verbracht, die mit physiologischer Kochsalzlösung beschickt war. Darauf wurden die einzelnen Gewebsstücke aufs sorgfältigste von allem anhaftendem Bindegewebe befreit und in möglichst gleichgroße, würfelförmige Stücke zerschnitten. Danach wurde unverzüglich die erste Wägung angeschlossen und darauf jedes gewogene Gewebsstück in eine bereitstehende, bekannt konzentrierte Säurelösung verbracht.

Um bei den Versuchen normale Verhältnisse wiederzugeben, wurde bei der Auswahl der Gewebsstücke noch eine zweite Vorsicht angewendet. Es wurden nur von solchen Leichen Muskelstücke genommen, bei denen die Todesursache eine krankhaft veränderte Wasserverteilung nicht befürchten ließ. Es blieben also Fälle von Herzerkrankungen, Nierenerkrankungen, Typhus usw. ausgeschlossen; nur einmal wurden zu besonderem Zwecke die Organe einer tuberkulösen Leiche verwendet, wo ante mortem starke Wasserverluste durch reichliche diarrhoische Stühle stattgefunden hatten.

Was die Zeit anbelangt, die zwischen der Stunde des Todes und der Leicheneröffnung lag, so wurden nach Möglichkeit nur solche Fälle verwandt, bei denen dieser Zeitraum tunlichst kurz war[1]). Daß die Resultate der Untersuchungen durch eine etwas längere Zwischenpause erheblich getrübt würden, brauchte nach den Versuchen M. H. Fischer's nicht befürchtet zu werden. Hatte dieser doch festgestellt, daß Quellungsversuche mit frischen und mit acht Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrten Froschschenkeln die gleichen Wasserbindungskurven lieferten.

---

[1]) Am häufigsten kamen Leichen zur Verwendung, bei denen der Tod in den späten Abendstunden des vorhergehenden Tages erfolgt war; die Entnahme der Organstücke erfolgte regelmäßig um 10 Uhr vormittags. Der Zeitraum zwischen der Stunde des Todes und der Leichenöffnung betrug also etwa 12 bis 16 Stunden.



Die verwandten Säurelösungen bestanden aus bestimmt konzentrierten Verdünnungen der Milch- und Salzsäure, und zwar in folgenden Konzentrationen: Milchsäure 0,01, 0,1, 0,5 Proz.; Salzsäure: 0,01, 0,025, 0,075, 0,1 Proz. Wir wählten diese Konzentrationen, um bei weiteren Versuchen die im normalen Magensaft gebotenen Säuregrade mit den hier verwandten vergleichen zu können.

Nachdem die Gewebsstücke in die verschiedenen Säurelösungen verbracht waren, blieben sie darin bis zur zweiten Wägung, die — wie alle folgenden — nach je drei Stunden gemacht wurde. Mittels mit Gummischlauch überzogener Pinzetten wurden die Gewebsstücke aus der Flüssigkeit herausgenommen, unter Vermeiden jedes Druckes mit Fließpapier gut getrocknet und dann auf die Wage gebracht. In der gleichen Weise wurden mit jedem Gewebsstück noch drei weitere Wägungen mit je dreistündiger Zwischenpause vorgenommen, worauf eine vierte folgte, die jedesmal genau 24 Stunden nach der ersten Wägung stattfand.

Die Gewichtszunahmen wurden jedesmal in Prozenten des Anfangsgewichtes ausgerechnet. Die so gewonnenen Zahlen wurden dann zu Kurven verwendet, welche die Versuchsergebnisse wiedergeben.

Wie J. Grober auf der Naturforscherversammlung zu Münster 1912 demonstrierte, erhält man bei der Quellung von Organen gesunder menschlicher Leichen in Säuren zwei Arten von Kurven: Die eine Art zeigt einen raschen Anstieg und nur sehr geringe Neigung zur Umkehr; die andere Art weist einen wesentlich langsameren Anstieg auf, dafür aber tritt bald eine Revertierung ein, die teilweise bis unter das Anfangsgewicht fällt. Von diesen beiden Kurvenarten gehört die erstere Organen an, die viel Bindegewebe enthalten, die zweite hingegen wird von parenchymatösen Organen geliefert.

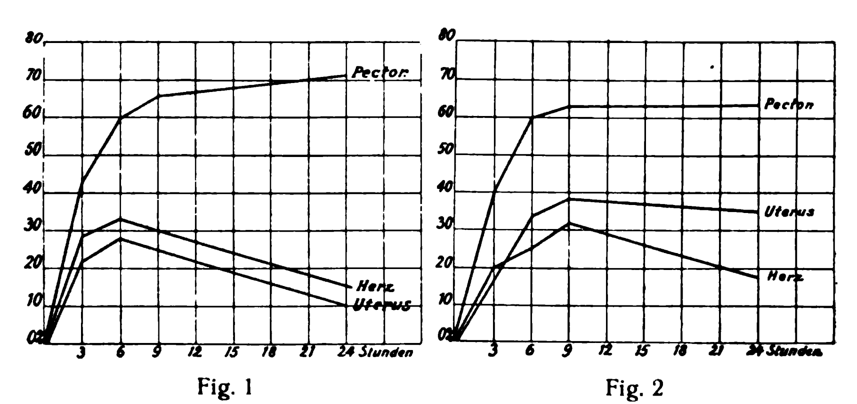


Fig. 1 Fig. 2

Bei unseren Versuchen über die Säurequellung der verschiedenen Muskelarten im menschlichen Körper ergab sich, daß die eine Muskelart, der Skelettmuskel (meist der M. pectoralis) eine Quellungskurve ähnlich dem erstgeschilderten Typus zeigt. (Siehe Kurve I und II.)

Die Kurven des Herz- und Uterusmuskels hingegen weisen Aehnlichkeit mit denen von parenchymatösen Organen gewonnenen auf, d. h. dem allmählich und nur bis zu einer mäßigen Höhe erfolgenden Anstiege folgt ein relativ starkes Abfallen der Kurve; dieses ist meist beim Herzmuskel viel ausgesprochener als beim Uterus. Auch hierüber gibt Kurve I und II Aufschluß.

Die beiden hier mitgeteilten Kurven sind Beispiele für zahlreiche ganz ähnlich gestaltete, wie wir sie aus wiederholten Versuchen gewonnen haben. Es wurden nach der oben geschilderten Technik die Muskelstücke in stets gleichen Zwischenräumen gewogen, die Zunahme in Prozenten des Anfangsgewichts ausgedrückt und die erhaltenen Werte als Kurven dargestellt. In diesen entspricht ein Teilstrich der Abszisse stets einem Zeitraum von drei Stunden, ein Teilstrich der Ordinate einer Gewichtszunahme von 10 Prozent. Die hier angegebenen Zahlen stellen Einzelwerte dar, entsprechen also einem bestimmten Versuche, geben jedoch zugleich Typen ab für die meisten unter gleichen Bedingungen aufgestellten Kurven. Die Muskeln entstammten immer menschlichen Leichen, deren Todesursache keine nachweisbare Veränderung in der Verteilung der Körperflüssigkeit abgab, die Säurekonzentrationen blieben die gleichen (0,025 Proz.), als Quellungslösung wurde stets Salzsäure angewandt, und die Zeiträume zwischen den einzelnen Wägungen waren stets die gleichen.

Wir berechneten nun ferner aus einer Anzahl von Versuchen eine Idealkurve, welche die Mittelwerte der erreichten Quellungsgrade der einzelnen Muskelarten darstellen, und fanden dabei, daß die Quellung beim Skelettmuskel am größten, beim Herzmuskel am kleinsten ist; der Uterusmuskel nimmt auch hier eine Mittelstellung ein (Kurve III).

Zur Erklärung der Frage, wie wohl diese Unterschiede in dem Quellungsvermögen der einzelnen Muskelarten zu deuten seien, zogen wir Versuche mit Organen frisch getöteter Tiere (Kaninchen und Hund) heran. Es wurde je ein Stück Skelett-, Herz- und Uterusmuskel in den wie oben angegeben konzentrierten Säurelösungen der Quellung überlassen und aus den durch Wägungen gefundenen Werten Kurven konstruiert, an denen folgendes bemerkenswert ist: Nicht wie beim Menschen erreicht hier der Skelettmuskel den höchsten Grad der Quellung, sondern (am deutlichsten beim weiblichen Kaninchen) der

Uterus, der hier zum größten Teil allerdings aus Bindegewebe besteht und nur sehr wenig „Parenchym", d. h. Muskelfasern besitzt. Auch der Uterus der Hündin besitzt weit weniger Muskelsubstanz als der menschliche, und zeigt infolgedessen eine dem menschlichen Skelettmuskel ähnliche Quellungskurve.

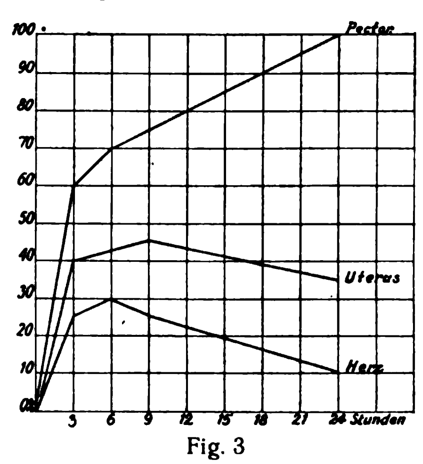


Fig. 3

Verhalten sich nun die einzelnen Muskelarten beim Menschen in bezug auf den Grad der möglichen Quellung so, daß der Skelettmuskel am meisten, der Herzmuskel am wenigsten quillt, und der Uterus eine Mittelstellung einnimmt, so ist diese Reihenfolge beim weiblichen Kaninchen und Hund insofern eine andere, als der Uterus die höchsten Quellungswerte erreicht, dann der Herzmuskel und zuletzt erst der Skelettmuskel folgt (Kurve IV).

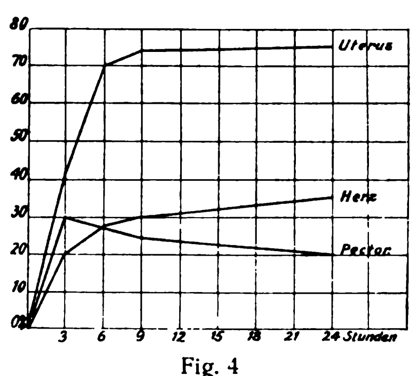


Fig. 4

Auch diese Kurve stellt wie Kurve III Idealwerte dar, d. h. sie wurde aus den Mittelwerten einer größeren Anzahl von Wägungen gewonnen. Die einzelnen Wägungen erfolgten in Zwischenräumen

von drei Stunden, als Quellungsmittel wurde 0,025 prozentige Salzsäurelösung verwendet.

Die Ursache für die auffallenden Verschiedenheiten in dem Wasserbindungsvermögen der Muskeln des Kaninchens (Hundes) und des Menschen sowohl wie in dem der einzelnen Muskelarten selbst ließen sich in verschiedenen Umständen suchen. Zunächst dürfen wir wohl annehmen, daß die Art der einzelnen Muskelelemente dabei eine gewisse Rolle spielt, zeigt doch der Skelettmuskel quergestreifte Fasern, der Herzmuskel desgleichen, doch in anderer Anordnung, und der Uterus schließlich glatte Muskelfasern. Wir sind noch nicht genügend über die mikrochemischen Vorgänge in den verschieden gearteten Muskelfasern unterrichtet, um hier mehr als mehr oder weniger gut begründete Vermutungen aufzustellen. Es können hier zur Erklärung vielleicht die oben erwähnten Versuche Grobers über den zeitlichen Ablauf der Quellung kolloider Substanzen herangezogen werden, die zusammen mit den Anschauungen Biedermann's und Wo. Pauli's die Auffassung stützen, daß diese Quellungsvorgänge es sind, die ausschlaggebend bei dem Kontraktionsvorgange wirken. Solche cytochemische Beobachtungen an einzelnen Muskelelementen in Säuren wären daher sehr erwünscht.

Wenn wir weiter den histologischen Bau der ganzen Muskeln betrachten, so fällt der größere oder geringere Anteil an Bindegewebe auf, und man wäre versucht, den Gehalt eines Organs an Bindegewebe in Beziehung zu setzen zu seinem Quellungsvermögen, und hierin die Ursache für die Verschiedenheit in der Quellung der einzelnen Muskelarten zu suchen. Beim Kaninchen besteht der Uterus zum weitaus größten Teile aus Bindegewebe, und er zeigt auch den höchsten Grad der Quellung. Auffallend ist dagegen aber, daß der Skelettmuskel des Kaninchens, der doch auch ein gut Teil bindegewebiger Zwischensubstanz birgt, sich so ganz anders in seiner Quellungskurve verhält, wie wir vorhin sahen. Der bindegewebige Anteil des menschlichen Skelettmuskels ist nicht viel größer als der beim Kaninchen, und doch zeigt er ein viel größeres Quellungsvermögen; während er zirka 120 Proz. an Gewicht zunehmen kann, erreicht jener höchstens eine Gewichtssteigerung von 18—20 Proz. Das Bindegewebe kann also nicht die maßgebende Ursache für die Verschiedenheiten in dem Quellungsverhalten der einzelnen Muskelarten sein.

Diese Ursache nun in krankhaften Vorgängen, zumal in der Wasserverteilung zu suchen, ist nach unseren Versuchsanordnungen

nicht gut angängig. Wie schon oben erwähnt, verwandten wir zu unseren Versuchen nur Material von Leichen, deren Todesursache keinen pathologisch-anatomisch nachweisbaren Einfluß auf die Verteilung der Körperflüssigkeiten auszuüben vermochte. Andererseits wäre es doch sehr verwunderlich, wenn wir bei wiederholten Untersuchungen an einem von den verschiedensten Leichen stammenden Material stets die gleichen Arten der Säurequellung für jede einzelne Muskelart gefunden hätten. Dagegen spricht auch ferner ein wiederholter Kontrollversuch, den wir mit Stücken aus einem ganz frisch wegen Portiokarzinom exstirpierten Uterus vornahmen, und der genau die gleichen Resultate ergab wie die Versuche, zu denen wir Uterusteile aus Leichen verwandten. Hier sei auch noch einmal kurz auf die oben erwähnten vergleichenden Versuche M. H. Fischer's hingewiesen, die er mit ganz frischen und acht Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrten Froschschenkeln anstellte.

Daß jedoch pathologische Zustände, namentlich in der Wasserverteilung im Körper, große Bedeutung für den Quellungsversuch in der von uns verwendeten Anordnung haben, steht zu erwarten, und Kurve V bietet ein gutes Beispiel für diese Annahme. Es handelte

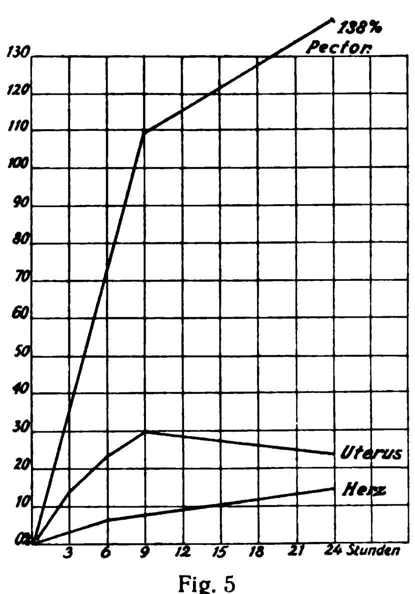


Fig. 5

sich hier um Organstücke von einer an Phthise verstorbenen Frau, die ante mortem schwere profuse Diarrhoen gehabt hatte. Schon bei der Sektion erwies sich die Skelettmuskulatur als sehr ausgetrocknet;

dabei war die Leiche ebenso frisch, wie die sonst zu den Versuchen herangezogenen, d. h. die Stunde des Todes und die Zeit der Sektion lagen etwa 16—20 Stunden auseinander. Die hier erhaltene Quellungskurve ließ dann auch den im allgemeinen gewohnten Anstieg am Pectoralis erkennen, aber in einem Grade, der das übliche Maß weit übertraf. Die anderen Muskeln zeigten ein ganz normales Verhalten. Ob die Säurequellung des Skelettmuskels in diesem Falle nur auf die durch Diarrhoen bedingte veränderte Wasserverteilung im Körper, oder nicht auch auf nicht nachgewiesene Veränderungen im Chemismus der Sarkoplasmazellen zurückzuführen ist, kann noch nicht entschieden werden.

Die bisher mitgeteilten Kurven wurden ausschließlich durch Quellung der verschiedenen Muskelarten in bestimmt konzentrierten Salzsäurelösungen gewonnen. Vergleichen wir diese Kurven mit solchen, die aus Versuchen hervorgehen, zu denen Milchsäure ver-

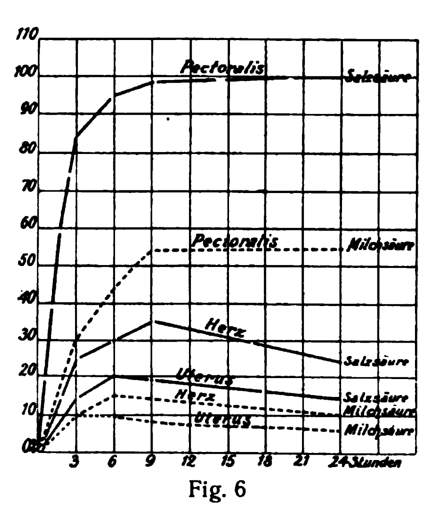


Fig. 6

wandt wurde, so ergibt sich bei gleichbleibender Konzentration die interessante Tatsache, daß im allgemeinen die Quellung der Muskelsubstanz, insbesondere des Pectoralis, in Salzsäure höhere Grade erreicht als in Milchsäure; eine Beobachtung, die sich mit den Untersuchungen M. H. Fischer's deckt, durch die er uns Reihen von Säuren bekannt machte, in denen bei gleichbleibender Konzentration die Quellung in fortschreitendem Maße erfolgt. Ueber die Ergebnisse unserer Versuche in dieser Beziehung soll die Kurve VI Aufschluß geben. Sie wurde dadurch erhalten, daß wir aus den bei wiederholten Versuchen mit gleich konzentrierter Salz-Milchsäurelösung (hier

0,01 Proz.) gefundenen Einzelwerten Mittelwerte berechneten und diese als Kurven darstellten.

Kurz zu erwähnen ist noch der Zusammenhang zwischen der Zeiteinheit und der in ihm erreichten Höhe der Quellung. Unsere Versuche ergaben, daß in Salzsäure sowohl wie in Milchsäure die Gewichtszunahme des Skelettmuskels in den ersten drei Stunden am größten ist, während von da an die Steigerung des Gewichtes allmählicher erfolgte. Die Verhältnisse bei der Quellung des Uterus- und Herzmuskels in dieser Beziehung sind insofern andere, als die Gewichtszunahme eine viel allmählichere ist und in dem Zeitraum der ersten 6—9 Stunden gleichmäßiger erfolgt.

Untersucht man nun den Grad der Quellung in verschiedenen Konzentrationen der Salzsäure, so scheint es, daß speziell die 0,025-prozentige Lösung ein Optimum für die Quellung der Muskelsubstanz

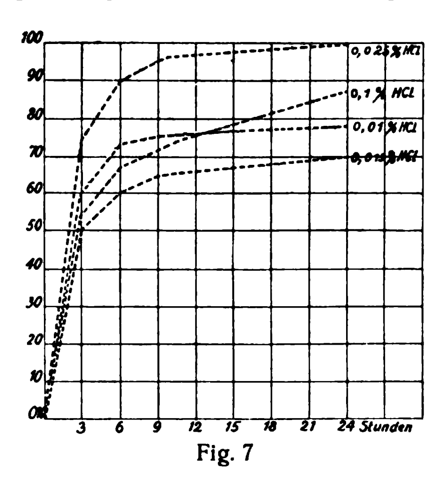


Fig. 7

darstellt (Kurve VII). Diese Tatsache wirft vielleicht ein Licht auf die chemischen Vorgänge im Magen und macht den Vorteil begreiflich, der darin besteht, daß die Magenschleimhaut gerade Salzsäure und diese in der bekannten Konzentration liefert. Sie würde dem einen Hauptbestandteil unserer Nahrung, der Muskelsubstanz, so angepaßt sein.

* * *

Fassen wir das Ergebnis unserer Versuche zum Schluß kurz zusammen, so können wir folgende Sätze formulieren:

1. Es lassen sich von den verschiedenen Muskelarten zwei Typen von Quellungskurven gewinnen, von denen die eine einen starken

Anstieg und geringe Umkehrtendenz zeigt, die andere dagegen einen langsamen Anstieg, aber eine erhebliche Revertierung.

2. Worin der letzte Grund für die verschieden starke Quellung der einzelnen Muskelarten liegt, ist heute nicht mit Bestimmtheit zu sagen; eine Bedeutung kommt wahrscheinlich dem Sarkoplasma, bestimmt aber nicht dem Bindegewebe des Interstitiums zu.

3. Diejenige Säure, in der Muskelfasern am besten quellen, ist die Salzsäure, die optimale Konzentration derselben die von 0,025 Proz.

4. Die von den einzelnen Muskelarten erreichten Quellungswerte lassen die Auffassung als durchaus berechtigt erscheinen, daß die kolloide Quellung eine große Rolle bei der Muskelkontraktion spielt.

5. Die von uns angestellten Versuche bringen einen erneuten Beweis für M. H. Fischer's Theorie über die Entstehung des Oedems, indem sie zeigen, daß nach Aufhebung jeglicher Zirkulation lediglich unter dem Einfluß von Säurewirkungen Quellung stattfinden kann.

* * *

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor J. Grober, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine Bemühungen auszusprechen; desgleichen Herrn Prof. Rössle für die bereitwillige Ueberlassung des verwandten Materials.

Beiträge zur Kenntnis der Seifen.

Ueber das Leimbildungsvermögen des Kaliumlaurats, des Kaliumoleats und ihrer Mischungen.

Von Dipl.-Ing. J. Kurzmann.

(Eingegangen am 12. März 1914)

Einleitung.

Frühere Arbeiten über das Leimbildungsvermögen der Seifen und damit zusammenhängende Fragen.

Unter dem Leimbildungsvermögen der Seifen versteht man jene aus der seifensiederischen Praxis wohlbekannte Fähigkeit von Seifenlösungen, unter dem Einflusse einer Konzentrationssteigerung, einer Temperaturerniedrigung oder eines Zusatzes fremder Stoffe eine dickflüssige, fadenziehende Beschaffenheit anzunehmen. Eine derartige viskose Lösung bezeichnet der Seifensieder als „Leim“, weil sie in ihrer äußeren Beschaffenheit außerordentlich an eine Auflösung von Tischlerleim erinnert. Die Seifenleime zeigen ein ausgesprochenes Gelatinierungsbestreben, d. h. ihre Viskosität geht bei Abkühlung innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Temperaturintervalls zu extrem hohen Werten hinauf. Die physikalische Beschaffenheit des Endproduktes dieser Gelatinierung hängt ab sowohl von der Art der Fettsäure, wie der Art des Alkalis der betreffenden Seife, ferner von der Konzentration des fettsauren Alkalis und vom Gehalt der Lösung an Elektrolyten und sonstigen Fremdstoffen, z. B. Glyzerin. So entsteht z. B. bei der Erstarrung eines Leimes, welcher die Natronsalze fester Fettsäuren enthält, eine harte „Leimseife“ (mit diesem Namen bezeichnet der Seifensieder einen erstarrten Seifenleim), während das Gelatinierungsprodukt einer Lösung von Kaliseifen der flüssigen Fettsäuren eine weit geringere Konsistenz besitzt und bei geeignetem Elektrolytgehalt jene salbenartig geschmeidige Beschaffenheit annimmt, welche wir an den Schmierseifen des Handels kennen.

Der Seifentechniker unterscheidet zwei Klassen von Fetten, die sich in ihrem Verhalten scharf unterscheiden, nämlich die sogenannten „Kernfette“ und die sogenannten „Leimfette“. Die Kernfette haben

ihren Namen daher, daß sie aus ihrer Lösung leicht „ausgekernt" werden, d. h. durch einen relativ geringen Salzzusatz ausgesalzen, bzw. in eine Kernseife verwandelt werden. Die Seifen der sogenannten „Leimfette" dagegen zeigen gegenüber der aussalzenden Wirkung von Salzen eine außerordentliche Beständigkeit, ihre Lösungen bilden selbst bei hohem Elektrolytgehalt einen homogenen Leim. Auch der Einfluß, welchen die Konzentration der fettsauren Salze und zugesetzte Elektrolyte auf die Viskosität, bzw. das Gelatinierungsbestreben, der Seifen der beiden Fettklassen ausüben, ist verschieden[1]. Es sind z. B. die rein wässerigen Seifenlösungen der Kernfette bei einem Gehalt von 9—10 Proz. Seife in der Wärme deutlich leimig, wenn schon sie noch eine ziemliche Fluidität besitzen. Bei Abkühlung erstarren diese Lösungen gallertartig. Eine Seifenlösung eines Leimfettes dagegen ist bei der gleichen Konzentration sowohl in der Wärme, wie in der Kälte ganz dünnflüssig und von geringer Viskosität. Erst ein Zusatz von ca. 6 Proz. Kochsalz verleiht einer Lösung von 10 Proz. Kokosölseife die Fähigkeit, in der Kälte gallertartig zu erstarren, während in der Siedehitze sogar 15 Proz. Kochsalz nötig sind, um dieser Lösung eine ausgesprochen zähe, leimige Beschaffenheit zu erteilen. Ohne einen solchen Salzzusatz besitzt die Kokosölseife erst bei einer Konzentration von 20 Proz. die Fähigkeit, in der Kälte gallertartig zu erstarren, und erst bei 25 Proz. die Fähigkeit, in der Hitze einen streng flüssigen Leim zu bilden. Außer dem Kokosöl gehört nur noch das Palmkernöl unter den technisch häufig verwendeten Fetten in die Klasse der Leimfette. Seifensiederisch ist seine Bedeutung noch größer, als die des Kokosöls, weil letzteres infolge seiner Verwendung zu Speisezwecken in den letzten Jahren für seifensiederische Zwecke zu teuer geworden ist. Alle übrigen, in der Seifentechnik häufig verwendeten Fette gehören in die Klasse der Kernfette, z. B. die tierischen Fette und die flüssigen pflanzlichen Oele. Bei allen diesen Fetten ist auch die Empfindlichkeit ihrer Seifenlösungen gegen die Einwirkung von Salzen wesentlich höher, als bei den Leimfetten.

Schon vor 30 Jahren haben Morawski und Demski[2] an zehnprozentigen Lösungen von Walkseifen sehr interessante Beobachtungen gemacht. Die Textilindustriellen stellen an solche Lösungen die Anforderung, daß sie noch bei möglichst hoher Tem-

---

[1]) Vgl. C. Stiepel, Seifenfabrikant 1901, 985.

[2]) Morawski und Demski, Dingl. polyt. Journal **257**, 530 (1885).

peratur zähflüssig fadenziehend sind oder „spinnen". Diese Spinntemperatur ist nun vom Salzgehalte der Seifenlösung abhängig. Sie beträgt bei einer zehnprozentigen reinen Talgkernseifenlösung 41^0, wird aber durch 2 Proz. Soda oder 1,5 Proz. Kochsalz auf 70^0 erhöht. Bei einer Sulfurölseife erhöht 1 Proz. Kochsalz sogar die Spinntemperatur von 8,5^0 auf 54^0. Diese Zahlen zeigen einen ganz enormen Einfluß kleiner Elektrolytzusätze auf die Viskosität von Seifenlösungen.

Das in der Seifenindustrie in den letzten Jahren aufgetretene Bestreben, an Stelle des rein empirischen Arbeitens quantitative Methoden zu setzen, legte den Wunsch nahe, quantitative Beziehungen zwischen den für den Gelatinierungsprozeß einer Seifenlösung ursächlichen Faktoren und der Viskosität der Seifenlösungen zu finden. Von technischer Seite wurden diesbezügliche Versuche durch J. Leimdörfer[1]) angestellt; derselbe beobachtete die Ausflußzeiten einer 20prozentigen Kokosseifenlösung bei 50^0 unter Zusatz wechselnder Mengen von Chlorkalium, wobei er fand, daß kleine Salzzusätze die Viskosität erniedrigen, größere sie bis zu enorm hohen Werten hinauftreiben. Leimdörfer macht über seine Versuchsanordnung keine genauen Angaben, auch sind seine Versuche wahrscheinlich mit einem technischen Viskosimeter angestellt. Er gibt zudem keine Wasserwerte an, so daß eine Berechnung der Zähigkeitswerte aus seinen Ausflußzeiten nicht angängig ist. Kurze qualitative Angaben finden sich in einer Arbeit von A. Mayer, G. Schäffer und E. F. Terroine[2]), welcher aber bis jetzt die in Aussicht gestellte definitive Publikation noch nicht gefolgt ist. Diese Autoren bemerken, daß die Viskosität der Salze höherer Fettsäuren bei einem bestimmten Alkaligehalt ein Minimum besitzt.

Wenig glücklich in der Wahl ihres Versuchsobjekts waren F. Bottazzi und Victorow[3]), welche eine in ihrer Konzentration nicht näher definierte, einer langen Dialyse unterworfene Lösung von Marseiller Seife verwendeten, die gegen Lackmus sauer geworden und durch ausgeschiedene mikroskopische Fettsäuretröpfchen getrübt war. Diese Lösung wurde durch Natronlaugezusatz neutralisiert und nahm dabei an Viskosität zu. Ein weiterer Zusatz von Lauge bewirkte dann wieder eine Abnahme der inneren Reibung. In einer

[1]) J. Leimdörfer, Augsburger Seifensiederztg. 1910, 985.

[2]) A. Mayer, G. Schäffer und E. F. Terroine, Compt. rend. 1908, 484.

[3]) F. Bottazzi und Victorow, Rend. R. Academia Lincei **19**, 659 (1910).

neueren Arbeit, welche Bottazzi[1]) über die Beeinflussung der Oberflächenspannung von Seifenlösungen durch Lauge und Säure publiziert hat, befindet sich ein beiläufig angeführter Versuch über den Einfluß eines tropfenweisen Zusatzes von Normalnatronlauge auf die Viskosität einer bei Anfang des Versuches sechsprozentigen Natriumoleatlösung. Hierbei ergab sich, daß die ersten Laugenzusätze die Viskosität erniedrigen, weitere Zusätze sie erhöhen. Leider ist auch dieser Versuch für eine quantitative Charakterisierung des Vorganges wenig geeignet, weil dabei die Seifenkonzentration nicht konstant gehalten wurde.

Eine sehr exakte und sorgfältige Untersuchung lieferte F. D. Farrow[2]), welcher den Einfluß der Konzentration und eines Elektrolytzusatzes auf die Viskosität von Natriumpalmitatlösungen prüfte. Das Resultat seiner Untersuchungen war die Feststellung, daß die Viskosität des Natriumpalmitats mit steigender Konzentration zuerst allmählich, dann aber außerordentlich stark anwächst. Durch einen Zusatz von Elektrolyten, gleichgültig, ob NaOH oder ein Chlorid, wird bei konstant gehaltener Seifenkonzentration zunächst eine Verminderung der Viskosität bewirkt, bei weiterem Zusatz aber eine außerordentlich starke Erhöhung derselben. Farrow führte seine Versuche nur bei einer Temperatur, nämlich 70°, aus. Eine gleichzeitig angestellte Untersuchung von F. Goldschmidt und L. Weißmann[3]) zieht auch den Einfluß der Temperatur in Rechnung. Diese Autoren stellten ihre Beobachtungen in dem Temperaturintervall zwischen 20 und 90° an und konnten so auch einen Einblick in den Temperatureinfluß, welcher sich bei der Gelatinierung von Seifenlösungen geltend macht, gewinnen. Als Versuchsobjekt diente ihnen die Kaliseife des Palmkernöls, also eines natürlich vorkommenden Fettes. Dieses Fett wurde gewählt, weil es als technisch wichtigster Repräsentant der Leimfettgruppe das Hauptrohmaterial der Leimseifenfabrikation bildet und man hoffen durfte, durch ein Studium seines Verhaltens einen gewissen Einblick in die Regelmäßigkeiten der Leimseifenfabrikation zu gewinnen. Die Ergebnisse von Goldschmidt und Weißmann sind in Kürze die folgenden:

Die Viskosität steigt mit der Konzentration erst allmählich und dann rapide an. Der Einfluß der Temperatur ist bei reinen, elektrolyt-

---

[1]) F. Bottazzi, Ibid. **21**, 375 (1912).
[2]) F. D. Farrow, Journ. of the Chem. Soc. 1912, 347.
[3]) F. Goldschmidt und L. Weißmann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, 380.

freien Lösungen von gleicher Größenordnung, wie bei der inneren Reibung des Wassers.

Durch den Zusatz von Kalilauge oder auch von Chlorkalium wird die Viskosität zunächst erniedrigt, um bei weiterem Elektrolytzusatz stark anzusteigen. Die prozentische Erniedrigung der Viskosität im Minimum der Kurve ist um so bedeutender, je konzentrierter die Seifenlösung ist. Das Verhalten alkalischer Seifenlösungen gegenüber Temperaturänderungen ist bei denjenigen Lösungen, deren Viskosität kleiner oder ungefähr ebenso groß, wie diejenige der neutralen Lösung, ist, ganz normal, d. h. ihre Viskosität ändert sich bei Temperaturänderung in etwa derselben Größenordnung, wie diejenige des Wassers. Ganz abweichend verhalten sich dagegen stärker alkalische Lösungen, bei denen durch das Alkali eine merkliche Vergrößerung der Viskosität konstatierbar ist. Bei diesen Lösungen wächst die Viskosität bei Abkühlung von 90° auf 20° auf vielfache Beträge ihres Wertes und wurde bei verschiedenen Lösungen, deren Zähigkeit bei 20° überhaupt noch die Messung gestattete, mehrere hundert Male so groß gefunden, als bei 90°. Die konzentrierteren Lösungen waren bei hinreichendem Alkaligehalt bei 20° überhaupt nicht mehr meßbar, sondern besaßen die Beschaffenheit einer Gallerte. Durch den Alkaliüberschuß wird der Lösungszustand der Seife also derartig beeinflußt, daß dieselbe eine deutliche Gelatinierungstendenz bekommt. Goldschmidt und Weißmann haben ihre Viskositätsmessungen durch gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen ergänzt. Hierbei erhielten sie folgende Resultate: Die molaren Leitfähigkeiten neutraler Lösungen von palmkernölsaurem Kali steigen mit zunehmender Verdünnung zunächst zu einem Maximum an, fallen dann zu einem Minimum ab und steigen schließlich bei größerer Verdünnung, wohl infolge Hydrolyse, zu ziemlich hohen Werten an. Dieser Befund deckt sich mit den Beobachtungen, welche Mc. Bain und M. Taylor[1]) am Natriumpalmitat gemacht haben. Der Befund ist insofern bemerkenswert, als das Palmkernöl überwiegend aus niederen Fettsäuren besteht. Nach einer Untersuchung von Valenta[2]) enthält es nämlich hauptsächlich Laurinsäure, während höhere Fettsäuren, Palmitin- und Oelsäure, nur in untergeordneten Mengen vorkommen. Der Gehalt an Oelsäure beträgt maximal 20 Proz. Nun haben Mc. Bain, E. C. Cornish und R. C. Bowden[3]) bei der Untersuchung des Leitvermögens

[1]) Mc. Bain und M. Taylor, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 179 (1911).
[2]) Valenta, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 335.
[3]) Mc. Bain, E. C. Cornish u. R. C. Bowden, Journ. Chem. Soc. 1912, 2042.

von laurinsaurem Natrium gefunden, daß das bei Natriumpalmitat sehr deutliche Maximum nicht mehr auffindbar ist, sondern nur noch durch eine leichte Verzerrung der Kurve angedeutet wird. Der Schluß liegt nahe, daß das Kaliumsalz ein vom Natriumsalz abweichendes Verhalten zeigt. In der Tat wird weiterhin an Messungen der Leitfähigkeit von reinem laurinsaurem Kali gezeigt werden, daß dieses Salz, ebenso wie das Natriumpalmitat, einen abnormen Verlauf der Leitfähigkeitskurve besitzt. An den alkalihaltigen Seifenlösungen beobachteten Goldschmidt und Weißmann, daß die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen durchgängig hinter dem Leitvermögen, welches sich durch Summierung der Seifenleitfähigkeit und der Leitfähigkeit des Elektrolytzusatzes ergeben würde, zurückbleibt.

Für die Erklärung dieser Erscheinung lassen sich folgende Faktoren heranziehen. Erstens die Zurückdrängung der Hydrolyse der Seife durch die Kalilauge; hierbei werden schnellwandernde Hydroxylionen durch langsam wandernde Fettsäureanionen ersetzt. Zweitens eine eventuelle Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation der Seife durch das KOH, bzw. KCl. Drittens eine eventuelle Adsorption von KOH durch kolloide Seife. Die zwei an erster Stelle genannten Faktoren sind keinesfalls ausreichend zur restlosen Erklärung der Erscheinung, denn die Leitfähigkeit des Seife-Alkali-Gemisches sinkt bei den stärker alkalischen Lösungen, in welchen die Seife augenscheinlich, wie das Auftreten des starken Gelatinierungsbestrebens zeigt, den Charakter eines hydrophilen Kolloids annimmt, unter das Leitvermögen des reinen Alkali selbst. Zur Erklärung dieser Tatsache muß man annehmen, daß ein Teil des KOH selbst durch die Veränderung des Lösungszustandes der Seife in Mitleidenschaft gezogen und für den Elektrizitätstransport ausgeschaltet wird.

In einer zweiten Arbeit haben Goldschmidt und Weißmann[1]) auch das Verhalten des Ammoniumsalzes der Palmkernölsäure untersucht. Infolge der großen Schwäche der Base weichen die Verhältnisse bei der Ammoniumseife von den bei Kaliseifen beobachteten Verhältnissen weitgehend ab. Kleine Ammoniakzusätze wirken auf die Viskosität erhöhend (im Gegensatz zu kleinen Aetzkalizusätzen). Weitere Zusätze äußern nur eine schwache Wirkung auf die Viskosität, und erst Mengen von mehr als 5 Mol pro Liter wirken merklich viskositätserhöhend. Die spezifische Leitfähigkeit wird durch kleine Ammoniakmengen erhöht, da die infolge Zurückdrängung der Hydrolyse

[1]) Goldschmidt und Weißmann, Koll.-Zeitschr. 12, 18 (1913).

entstehende Ammoniakseife besser leitet, als das hydrolytisch abgespaltene Ammoniak. Der absolute Wert der Leitfähigkeit ist nur etwa halb so groß, wie bei den Kaliseifen. Der Betrag ist aber immerhin so erheblich, daß er einen bündigen Beweis dafür bietet, daß Seifen eine beträchtliche Eigenleitfähigkeit besitzen. Bei den Seifen der fixen Alkalien war immerhin die Frage offen, ob ihre Leitfähigkeit nicht zu einem großen Teil dem hydrolytisch abgespaltenen Alkali zu verdanken sei. Diese Unsicherheit fällt bei den Ammoniakseifen fort, da das in ihnen enthaltene Ammoniak nur Bruchteile der gefundenen Leitfähigkeit aufweisen kann. Die molaren Leitfähigkeiten zeigen, im Gegensatz zu sonst bekannten Verhältnissen, mit steigender Konzentration einen konstanten Anstieg, und scheinen sich etwa bei der Normallösung asymptotisch einem konstanten Werte zu nähern. Die Viskosität der Ammoniakseifenlösungen ist erheblich größer, als die der Kaliseifenlösungen und zeigt einen unvergleichlich viel stärkeren Anstieg mit der Konzentration. Während bei der Kaliseife die Viskosität bei 20° zwischen Konzentrationswerten von 0,56 normal und 1 normal zwischen ungefähr 3 und 10 liegt, bewegt sie sich bei der Ammoniakseife im gleichen Intervall zwischen etwa 4 und 474. Auf die von Goldschmidt und Weißmann bei Chlorammoniumzusatz beobachteten sehr interessanten Erscheinungen braucht hier nicht eingegangen zu werden, da Parallelerscheinungen bei den Seifen der fixen Alkalien nach Chloridzusatz nicht zu beobachten sind.

Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen besteht in einer Ergänzung der Befunde von Goldschmidt und Weißmann. Es wäre für die seifensiederische Praxis von höchstem Wert, wenn sich das viskosimetrische Verhalten der Seifen natürlicher Fette aus ihrer Zusammensetzung berechnen ließe. Dieses viskosimetrische Verhalten ist ja maßgebend für die schließliche Konsistenz der fertigen Schmierseife. Dem Praktiker ist wohl bekannt, daß bereits sehr geringe Aenderungen in der Seifenkonzentration oder in der Konzentration der vorhandenen Salze und Alkalien einen beträchtlichen Einfluß auf die Konsistenz der fertigen Seife ausüben. Aus diesem Grunde mißlingen die herzustellenden Seifen nicht selten, und es bedarf mühsamer Manipulationen, um eine derartige „kranke" Seife in den verkaufsfertigen Zustand überzuführen. Eine Vorausberechnung des viskosimetrischen Verhaltens der Seifen aller in der Technik in Betracht kommenden Fette wäre allerdings erst auf Grund äußerst mühsamer und umfangreicher Vorarbeiten möglich, da sowohl die Zahl der in den natürlichen Fetten vorkommenden Fettsäuren recht erheblich ist,

andererseits das Mischungsverhältnis der Fettsäuren in den einzelnen Fetten einer außerordentlichen Anzahl von Variationen unterliegt.

Bei dem im folgenden beschriebenen Versuchen wurden Vertreter sowohl der niederen Fettsäuren, als auch der höher molekularen Fettsäuren untersucht. Die ersteren bilden den Hauptbestandteil der sogenannten Leimfette, welche für die Herstellung der „gefüllten" oder vermehrten Seifen unentbehrlich sind. Die höher molekularen Fettsäuren sind Bestandteile der Kernfette. Von dieser Fettklasse werden die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Repräsentanten, die pflanzlichen Oele, als Hauptmaterial der Schmierseifenfabrikation verwendet. Von den niederen Fettsäuren kommt zur Untersuchung die Laurinsäure und die Myristinsäure, von denen die erstere auch in ihrem Verhalten bei Zusatz von Elektrolytüberschüssen untersucht wurde. Als Repräsentant der höher molekularen Fettsäuren diente die Oelsäure.

Außer diesen reinen Fettsäuren wurden weiterhin Gemische untersucht, um ein zahlenmäßiges Bild des in der Technik beobachteten, auffallenden Einflusses zu bekommen, welchen bereits kleine Zusätze von Leimfetten auf die Beschaffenheit einer Seife ausüben.

Schließlich wurde auch eine Reihe von Resultaten der erstzitierten Arbeit von F. Goldschmidt und L. Weißmann nachgeprüft. Es hat sich im Verlauf der vorliegenden Untersuchung gezeigt, daß die Beschaffenheit der verwendeten Viskosimeter von erheblichem Einfluß auf die Resultate ist. Insbesondere erfordert die Ausdehnung der Untersuchung über ein großes Temperaturbereich, speziell bei den in ihrer Viskosität von der Temperatur stark abhängigen Lösungen, eine Anpassung der Kapillaren an die stattfindende Veränderung der Viskosität. Eine derartige Anpassung konnten Goldschmidt und Weißmann mit den von ihnen verwendeten primitiven Viskosimetern Ostwaldscher Form nicht ermöglichen, und deshalb sind ihre Zahlenwerte, soweit sie sich auf höhere Temperaturen beziehen, mit Fehlern behaftet. Wenn schon diese Abweichungen der absoluten Werte vom richtigen Wert für den Vergleich der Versuche untereinander und das allgemeine Bild der Erscheinungen im großen ganzen belanglos sind, so schien es doch wünschenswert, die mit reinen Fettsäuren vorzunehmenden Versuche in einer einwandfreien Apparatur vorzunehmen. Das im folgenden Abschnitt beschriebene Viskosimeter hat sich für den angestrebten Zweck als sehr brauchbar erwiesen. Unter Benutzung dieses Viskosimeters wurden auch einige der Versuchsreihen von Goldschmidt und Weißmann nachgeprüft, welche im folgenden mitgeteilt werden. Schließlich wurden die Versuche von Goldschmidt

und Weißmann unter rein praktischem Gesichtspunkt dadurch ergänzt, daß in einer Versuchsreihe der Einfluß von Pottasche auf die Viskosität von palmkernölsaurem Kali untersucht wurde. Diese Versuchsreihe wurde noch mit der älteren primitiven Apparatur ausgeführt. Die gefundenen Werte sind für 20° als richtig zu betrachten, bei höheren Temperaturen sollen sie nur einen Vergleich mit den früheren Werten von Goldschmidt und Weißmann ermöglichen. Bekanntlich ist die Pottasche neben dem Aetzkali das wichtigste anorganische Rohmaterial der Schmierseifenfabrikation und wird in erster Linie zur Regulierung der Seifenkonsistenz benutzt[1]).

Die Apparatur.

An die zu benutzenden Viskosimeter müssen folgende Anforderungen gestellt werden:

Die Ausflußzeiten sollen nicht übermäßig lang sein, dürfen andererseits aber auch nicht unter einen Wert heruntersinken, welcher einer Strömungsgeschwindigkeit entspricht, bei der das Poiseuille'sche Gesetz nicht mehr gilt[2]). Zur Erreichung dieses Zweckes ist es erforderlich, daß die zu verwendenden Viskosimeter hinsichtlich der Weite ihrer Kapillaren der Zähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit gut angepaßt sind. Da bei wechselnder Temperatur die Zähigkeit ein und derselben Lösung sich um Hunderte von Prozenten ändert, so muß ein und dieselbe Lösung bei den verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Kapillaren gemessen werden. Da infolge der Kostspieligkeit des Materials nur beschränkte Substanzmengen zur Verfügung standen, so wäre bei Anwendung der üblichen Ostwald'schen Viskosimeter ein häufiges Umfüllen erforderlich gewesen. Dies hätte beträchtliche Uebelstände bedingt, denn erstens einmal wäre bei der Dickflüssigkeit vieler der untersuchten Lösungen ein beträchtliches Quantum Lösung an den Wänden des jeweils zuletzt benutzten Viskosimeters hängen geblieben. Hierdurch wäre die für die Erzielung einer konstanten Niveaudifferenz im Viskosimeter unerläßliche Abmessung eines genau bestimmten und gleichmäßigen Volumens der Flüssigkeit illusorisch geworden. Weiterhin aber würde ein derartiges Umfüllen bei höheren Temperaturen mit Sicherheit zu Konzentrationsänderungen infolge Verdunstungen geführt haben; weiterhin wäre bei

[1]) Vgl. L. Ubbelohde und F. Goldschmidt, Handbuch der Oele und Fette 3, 837.

[2]) Siehe weiter unten.



den alkalischen Lösungen auch eine Veränderung durch die Kohlensäure der Luft zu befürchten gewesen. Wie aus dem eben gesagten hervorgeht, war es auch erforderlich, die Messungen unter Abschluß der Luft vorzunehmen, so daß eine Verdunstung und ein Zutritt von Kohlensäure nach Möglichkeit vermieden wurde. Ein derartiges Viskosimeter für Arbeiten unter Luftabschluß ist im Ostwald-Lutherschen Handbuch physiko-chemischer Messungen (3. Aufl.) auf Seite 233 beschrieben und abgebildet worden. Die mit diesem Apparate erzielten Ergebnisse waren nicht zufriedenstellend, außerdem sprach gegen die Anwendung einer größeren Anzahl derartiger Apparate neben den oben geltend gemachten Bedenken der erhebliche Preis dieser Ausführungsform des Viskosimeters. Diese Viskosimeter erwiesen sich zudem als ziemlich zerbrechlich und unbequem zu handhaben; naturgemäß lassen sich die Thermostaten bei den höheren Arbeitstemperaturen nicht beliebig groß dimensionieren, sodaß die Unterbringung der ziemlich viel Raum erfordernden Viskosimeter dieser Form Unbequemlichkeiten machte. Die Hähne dieser Viskosimeterform müssen, um bequeme Handhabung zu ermöglichen, hinreichend über den Rand des als Thermostat dienenden Becherglases herausragen; hierdurch findet bei den höheren Arbeitstemperaturen eine Destillation von Lösungsmittel nach den herausragenden Rohrenden statt, welche bei solchen Lösungen, deren Zähigkeit sehr konzentrationsempfindlich ist, stören kann.

Zur Vermeidung der angeführten Uebelstände wurde ein Viskosimeter konstruiert, welches den oben normierten Anforderungen entspricht, und dessen Kapillaren bequem auswechselbar sind[1]). Die Form und Handhabung des Viskosimeters ist aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich.

Der Apparat besteht aus einem kugelförmigen Kölbchen, dessen Kugel einen Fassungsraum von 50—60 ccm hat. An den Hals schließt sich ein erweiterter Teil, welcher oben durch einen Schliff abgeschlossen wird. In diesen Schliff ist ein Hohlstopfen eingepaßt, der die Funktion eines Dreiwegehahns erfüllt. In der Stellung 1 kommuniziert das hohle Führungsrohr des Schliffes mit einem Verbindungsrohr V. Das untere Ende des Schliffes S trägt einen kleineren Schliff s, in welchen Kapillarpipetten P von der gewünschten Kapillarenweite, deren oberes Ende in den Schliff s genau eingepaßt ist, eingesetzt werden können. Durch zwei Drahtfedern, welche an hörnerartigen Vorsprüngen des Schliffes s

[1]) Der Apparat ist von der Glasbläserei Alois Schmidt, Breslau I, Universitätsplatz, unter der Bezeichnung „Multiviskosimeter nach Kurzmann“ zu bezeihen.



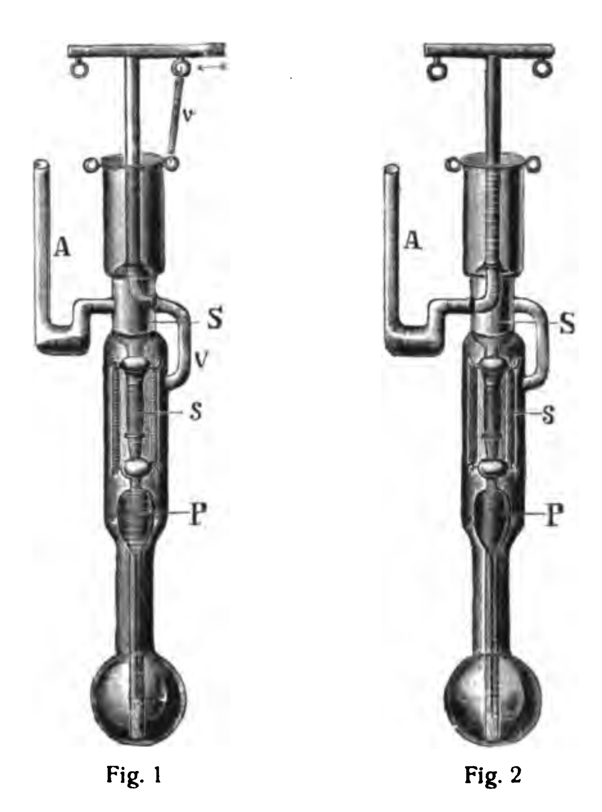


Fig. 1 Fig. 2

und des Pipettenkörpers befestigt sind, wird die Ausflußpipette in ihrer Lage fixiert. Diese hörnerartigen Vorsprünge befinden sich bei dem Pipettenkörper an einer kleinen, kugelartigen Erweiterung, welche oberhalb des Ausflußgefäßes sitzt und dazu bestimmt ist, die beim Füllen der Pipette durch Heraufdrücken über die Marke steigende Flüssigkeit am Eintritt in den Schliff zu verhindern. Zur Füllung der Ausflußpipette befindet sich das Viskosimeter in der Stellung der Fig. 1. Man läßt durch die hohle Führung des Schliffes S mittels eines Druckballes einen Druck auf die in der unteren Kugel befindliche Flüssigkeit wirken, welche durch die Kapillare in das Ausflußgefäß der Viskosimeterpipette P steigt. Sobald die Flüssigkeit bis in die kleine, oberhalb der Marke M befindliche Erweiterungskugel getreten ist, wird der Druck durch Oeffnung eines in der Druckleitung befindlichen, in die Atmosphäre führenden T-Stückes aufgehoben und das Viskosimeter durch eine Drehung des Schliffes S in sich geschlossen. Während des nunmehr erfolgenden Ausflusses der Flüssigkeit durch die Kapillare kann keine Verdunstung stattfinden.

Die Beschickung des Viskosimeters geschieht im allgemeinen mit 25 oder 30 ccm Lösung. Zur Einfüllung derselben wird der Schliff S mitsamt der daran hängenden Kapillarpipette P herausgehoben. Da die Lösungen durchgängig 90° warm eingefüllt wurden, weil sich die zähflüssigeren Lösungen bei tieferer Temperatur überhaupt nicht mehr hineinpipettieren ließen, so ist es zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten erforderlich, den Schliff mit der Kapillarpipette sofort nach erfolgter Füllung wieder einzusetzen. Sobald die Flüssigkeit die Temperatur des Bades angenommen hat, wird die Kapillarpipette durch Heraufdrücken der Lösung gefüllt. Hierbei zeigt sich bisweilen der Uebelstand, daß bei sehr zähflüssigen, die Kapillare langsam passierenden Lösungen ein Ueberdruck auftritt, welcher den Schliff S in die Höhe treibt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes kann der hohle Griff des Schliffes durch eine kräftige Drahtspirale am Rande des Kölbchens befestigt werden.

In Fig. 2 ist der Apparat während des Versuches dargestellt. Das Viskosimeter ist in sich geschlossen. Sowohl in der Pipette, wie auch im Kolben, herrscht während des ganzen Versuches Atmosphärendruck, denn durch das Verbindungsrohr V gelangt die aus dem Kolben durch die ausfließende Lösung verdrängte Luft in die Pipette P, wo sie das ausgeflossene Flüssigkeitsvolumen ersetzt.

A ist ein an der Biegung erweitertes U Rohr, in dessen Erweiterung man ein kleines Quantum der zu untersuchenden Flüssigkeit hineinbringen kann. Durch diesen Flüssigkeitssack wird erreicht, daß bei Benutzung des Viskosimeters in offener Stellung der Dampfraum der Pipette mit einer Atmosphäre gleichen Dampfdruckes in Verbindung steht, eine Maßregel, welche von Friedländer[1]) zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten vorgeschlagen worden ist. Bei Benutzung des Viskosimeters im geschlossenen Zustande ist diese Vorrichtung nicht unbedingt erforderlich, sie wurde auch bei den im folgenden beschriebenen Versuchen im allgemeinen nicht benutzt.

Als Thermostaten dienten bei den Versuchen eine Reihe großer Bechergläser von 4—5 Liter Inhalt, in denen die Temperatur mit Hilfe von Thermoregulatoren konstant gehalten wurde, welche mit Xylol gefüllt waren. Für das Arbeiten bei 20° erwies sich eine automatische Thermoregulation nicht als erforderlich. Die für die Temperaturen von 90 und 60° benutzten. Bäder waren mit sehr konzentrierter Chlorkalziumlösung gefüllt, die anderen Bäder mit

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **38**, 385 (1901).



Wasser. Die Durchmischung des Thermostateninhalts erfolgte durch Einblasen von Luft aus einer mit Preßluft gefüllten Bombe. Die Temperaturen ließen sich so im allgemeinen auf $^1/_{10}{}^0$ konstant halten, nur bei 90⁰ machte die Temperierung des großen Wasservolumens bisweilen Schwierigkeiten, so daß bei dieser Temperatur Schwankungen bis zu einem halben Grade vorkamen. Glücklicherweise ist selbst bei den gelatinierfähigen Lösungen die Viskosität in diesem Temperaturgebiet gegen kleine Temperaturänderungen nicht übermäßig empfindlich.

Die Ausführung der Versuche.

Zur Anstellung der Versuche wurden von Kahlbaum bezogene reine Laurinsäure und Myristinsäure verwendet, deren Reinheit sich durch Titration und Schmelzpunktbestimmung als ausreichend erwies. Für die Versuche mit Oelsäure wurde das Merck'sche Präparat „reinste Oelsäure, linolsäurefrei" benutzt, dessen Reinheit durch Titration kontrolliert wurde. Für die Versuche mit Palmkernölsäure wurde ein reines Palmkernöl des Handels mit Kalilauge verseift, die erhaltene Seife wurde mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettsäure bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlor ausgewaschen. Die gewaschene Fettsäure wurde bei einer Temperatur von etwa 50⁰ mit kalziniertem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Sie stellte eine schön weiße, kristallinisch erstarrende Masse dar, deren Molekulargewicht durch Titration zu 217,5 bestimmt wurde.

Die zur Verwendung gelangende Kalilauge wurde aus bestem, mit Alkohol gereinigtem Stangenkali dargestellt, welches vor der Auflösung oberflächlich abgeschabt wurde. Das Stangenkali wurde im gleichen Gewicht Wasser aufgelöst, die so erhaltene konzentrierte Lösung zur Abscheidung des Karbonates längere Zeit der Ruhe überlassen, dann rasch durch Glaswolle in die Vorratsflasche filtriert und mit ausgekochtem Wasser bis zur gewünschten Konzentration aufgefüllt. Der Kohlensäuregehalt der so erhaltenen Lösungen war äußerst gering. Einige Lösungen wurden im hochkonzentrierten Zustande mit Barytwasser versetzt, ohne daß jedoch das Resultat hierdurch wesentlich verbessert worden wäre. Eine Auflösung von Aetzbaryt findet hierbei nicht statt, wovon man sich durch Prüfen der erhaltenen Lauge mit Schwefelsäure überzeugen kann.

Die Herstellung der zu untersuchenden Lösungen erfolgte in der Weise, daß gewogene Mengen der Fettsäure mit der berechneten Menge

Lauge in ausgedämpften Meßkölbchen bis zur Lösung erwärmt wurden, was im kochenden Wasserbade geschah. Die Kölbchen waren dabei mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher eine Kapillare trug. Das Hinzutreten von Kohlensäure aus der Luft war hierdurch hinreichend ausgeschlossen. Bei den Lösungen mit Alkaliüberschuß wurde das Glas des Kölbchens etwas angegriffen, es gingen bei jedem Versuche einige Milligramme in Lösung. Bei der Herstellung der neutralen Seifenlösungen war der Angriff des Glases fast unmerklich. Die in Lösung gegangenen Glasbestandteile können auf die Viskosität einen merklichen Einfluß keinesfalls besitzen. Für die Leitfähigkeit neutraler verdünnter Seifenlösungen mögen sie eine minimale Fehlerquelle darstellen, welche aber für den Vergleichswert der Resultate gar nicht ins Gewicht fällt. Mc. Bain und seine Mitarbeiter (loc. cit.) haben ihre Leitfähigkeitsversuche in einer silbernen Apparatur ausgeführt, um etwaige, durch das Glas bedingte Fehler auszuschalten, verfolgten hierbei aber einen ganz andern Zweck, als er in der vorliegenden Arbeit angestrebt ist. Sie stellten sich die Aufgabe, erstmalig in einwandfreier Weise das Eigenleitvermögen von Seifen festzustellen, und mußten hierzu jeden Einfluß fremder Elektrolyte sorgfältig ausschalten, um allen Einwänden solcher Theoretiker zu begegnen, welche ein ausgesprochenes Eigenleitvermögen der Seifen für unverträglich mit dem gleichzeitigen Vorhandensein kolloider Eigenschaften erklärten.

Die Auflösung der Fettsäure in Alkali ging bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses in der Regel sehr glatt von statten. Dagegen bereitete die Herstellung konzentrierterer neutraler Lösungen, speziell bei den viskosen Oleaten außerordentliche Schwierigkeiten und stellte die Geduld auf eine starke Probe. Nach beendeter Auflösung wurden die Lösungen durch Zusatz des noch fehlenden kleinen Wasserquantums bei 90° auf 100 ccm gebracht, die mitgeteilten Konzentrationsangaben beziehen sich also auf eine Temperatur von 90°. Sie sind abweichend von den Angaben Mc. Bains und seiner Mitarbeiter, welche in Gewichtsnormalitäten gemacht sind, in Mol pro Liter zu verstehen.

Wie schon erwähnt, wurde zu den Viskositätsmessungen ein größeres Quantum (25 ccm bei 90° abgemessen) in das Kugelgefäß des Viskosimeters hineinpipettiert. Der Flüssigkeitsspiegel im Viskosimeter liegt dann etwa in mittlerer Höhe der Kugel, wodurch erreicht wird, daß etwaige kleine Fehler in der Abmessung der Flüssigkeit im Viskosimeter keine unzulässige Abweichung vom Normalniveau hervorrufen.



Beim Heraufdrücken der Lösungen aus dem Vorratsgefäß des Viskosimeters in die Ausflußkugel der Pipette wurde die zum Drücken benutzte Luft durch ein Natronkalkrohr geleitet, um den Zutritt von Kohlensäure zur Lösung auszuschließen.

Gesichtspunkte bei der Auswahl der Kapillaren.

Wie schon früher bemerkt, ist es erforderlich, die Dimensionen der Kapillaren und das zum Ausfluß zu bringende Volumen in Einklang zu setzen mit der Viskosität der zu untersuchenden Lösung, damit Ausflußzeiten von normaler Dauer erzielt werden. Die bei kolloiden Stoffen auftretenden Zähigkeiten sind in der Regel ziemlich bedeutend, auch ist in gewissen Fällen die Möglichkeit einer Verstopfung der Kapillare durch kolloide Ausscheidungen in Erwägung zu ziehen. Aus diesem Grunde hat sich bei der Untersuchung kolloider Stoffe die Benutzung relativ weiter Kapillaren vielfach eingebürgert. Gelegentlich einer Untersuchung über die Viskosität von Eiweißstoffen schreibt beispielsweise C. Schorr[1]): „Die Genauigkeit der Messung wächst ceteris paribus mit der Länge der Ausflußzeit. Diese ist wieder der ausfließenden Menge direkt und der vierten Potenz des Radius der Kapillare umgekehrt proportional. Eine zu weit gehende Verengerung der Kapillare hat neben den auch sonst berücksichtigenswerten Bedenken noch den speziellen Nachteil, daß die Eiweißlösung in solchen Röhren infolge Verdichtung an der Oberfläche anscheinend stärker zur Koagulation neigt. Es erschien somit vorteilhafter, durch die Menge die Ausflußzeit zu vergrößern.“ Es ist nun anscheinend vielfach nicht beachtet worden, daß die zur Erzielung brauchbarer Zähigkeitsmessungen vorauszusetzende Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes nicht lediglich dadurch eingeschränkt ist, daß man unterhalb einer gewissen kritischen Geschwindigkeit des Ausflusses bleiben muß, oberhalb deren nach den Beobachtungen von O. Reynolds[2]) Turbulenz eintritt. Es ist vielmehr noch zu beachten, daß auch unterhalb dieser Geschwindigkeit die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes durch Reibung an den Enden der Röhre beeinträchtigt wird, und daß eine von den Dimensionen des Apparats abhängende Maximalgeschwindigkeit nicht überschritten werden darf, oberhalb deren Abweichungen vom Poiseuille'schen Gesetz eintreten. E. Grüneisen[3])

---

[1]) C. Schorr, Biochem. Zeitschr. **37**, 424 (1911).

[2]) O. Reynolds, Phil. Trans. London (A) **174**, 935 (1883).

[3]) E. Grüneisen, Wiss. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanstalt **4**, 2 (1905)

hat die Gültigkeitsgrenze des Poiseuille'schen Gesetzes unter Berücksichtigung dieser Faktoren in einer sehr verdienstlichen Arbeit festgelegt. Das Ergebnis seiner Versuche und Berechnungen ist eine Gleichung, welche die Größe der Maximalgeschwindigkeit des Durchflusses U festlegt, bei welcher das Poiseuille'sche Gesetz noch mit einer Genauigkeit von 1 pro Mille gültig ist. Diese Gleichung lautet

$$U = 6{,}6 \,.\, 10^{-6} \,.\, \frac{\eta}{ds} \left(\frac{l}{d} - 4{,}5\right) 2{,}08$$

Unter η ist in dieser Gleichung die Viskosität der zu untersuchenden Lösung, bezogen auf die Zähigkeit von Wasser von 10° als Einheit, zu verstehen. s bedeutet die Dichte der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von 10°, l und d sind Länge und Durchmesser der Kapillare in Zentimeter. In der zitierten Arbeit gibt Grüneisen eine graphische Darstellung (Fig. 3), welche beifolgend wiedergegeben ist.

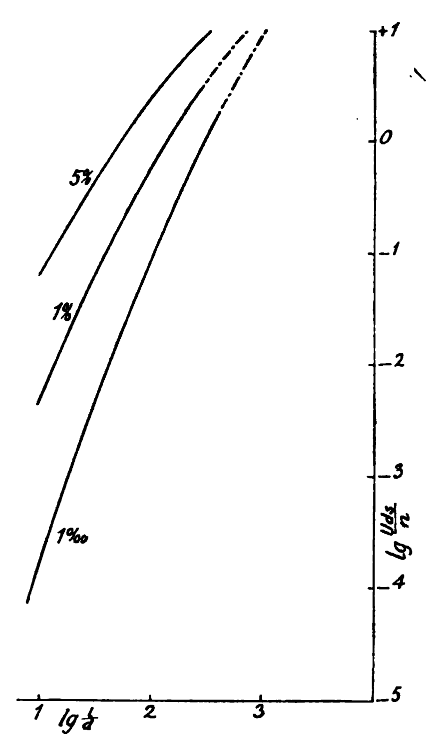


Fig. 3. Graphische Darstellung des Gültigkeitsbereichs des Poiseuille'schen Gesetzes nach Grüneisen.

In dieser Darstellung werden auf der Abszisse die Werte von log l/d abgetragen, auf der Ordinate die Werte von log Uds/η.

Mit Hilfe dieser graphischen Darstellung ist es nun möglich, die Brauchbarkeit eines beliebigen Viskosimeters für eine Flüssigkeit von bestimmter Zähigkeit nachzuprüfen. Die unterste Kurve der Abbildung begrenzt die Werte des Ausdruckes log Uds/η, für welche das Poiseuille'sche Gesetz auf 1 pro Mille genau gilt. Die mittlere Kurve entspricht einer Genauigkeit von 1 Proz., die oberste begrenzt die Werte, bei welchen die Abweichungen unter 5 Proz. betragen. Je nach der angestrebten Genauigkeit des Resultates wird man also bei gegebenen Viskosimeterdimensionen die Zähigkeit der in dem Viskosimeter zu untersuchenden Flüssigkeit in der Weise zu berücksichtigen haben, daß das Resultat der Messung innerhalb der gewünschten Genauigkeitsgrenzen bleibt.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde die Wahl der Kapillaren im allgemeinen so getroffen, daß eine Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes innerhalb von 1 Proz. selbst bei den kleinsten vorkommenden Viskositäten erreicht wurde. Eine größere Genauigkeit anzustreben wäre zwecklos gewesen, weil die durch Temperaturschwankungen bei manchen Konzentrationen bedingten Fehler nicht unbeträchtlich waren.

Daß die Fehler bei Benutzung weitrohriger Viskosimeter von großem Volumen, wie sie für kolloidchemische Untersuchungen bisweilen benutzt werden, sehr bedeutend sind, sei an einigen Beispielen aus der Literatur nachgewiesen. H. Ost[1]) hat die Viskosität von Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak untersucht und sich dabei eines Viskosimeters von folgenden Dimensionen bedient: Volumen 25 ccm, Länge der Kapillare 20 cm, Durchmesser derselben 2 mm. Bei 20° betrug die Ausflußzeit von Wasser in diesem Viskosimeter 27 Sekunden. Für die angeführten Werte hat der log l/d den Wert 2. In diesem Punkte der Abszisse muß also die dem Wert Uds/η entsprechende Ordinate errichtet werden. Das spezifische Gewicht s bleibe bei der Berechnung unberücksichtigt, da das spezifische Gewicht des Wassers von 20° von dem des Wassers von 10°, welches Grüneisen als Bezugseinheit benutzt, nur unerheblich abweicht. Die Geschwindigkeit U ergibt sich aus der Gleichung $U = V/qt$. In dieser Gleichung ist V das ausgeflossene Volumen, q der Querschnitt der Kapillare, also $= d^2\pi/4$, wenn d der Durchmesser der Kapillare ist.

[1]) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie 1911, 1893.

t ist die gemessene Ausflußzeit. Setzt man diesen Wert für U ein, so ergibt sich:

$$\log Ud/\eta = 4\ V/d\,\pi\ t\ \eta.$$

Für η, die Zähigkeit des Wassers von 20°, bezogen auf Wasser von 10°, ergibt sich der Wert 0,768. Setzt man die Zahlenwerte ein, so ergibt sich für den log Ud/η der Wert + 0,89. Dieser Wert liegt auf der im Punkte 2 der Abszisse errichteten Ordinate erheblich oberhalb der Kurve, welche diejenigen Werte abgrenzt, für die das Poiseuille'sche Gesetz mit einem Fehler von maximal 5 Proz. gültig ist. Es ergibt sich hieraus, daß die Eichung eines derartigen Viskosimeters mit Wasser unzulässig ist. Die Ausflußzeit des Wassers in einem solchen Viskosimeter ist wesentlich höher, als sie seiner wahren Zähigkeit nach sein dürfte, und die mit Hilfe dieses Wasserwertes berechneten Viskositäten sind deshalb unrichtig. Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit annähernd die gleiche Zähigkeit, wie die Eichflüssigkeit, besitzt, so würden zwar die bei ihr auftretenden Fehler von gleicher Größenordnung sein, wie bei der Eichflüssigkeit, so daß die relativen Viskositäten einigermaßen richtig ausfallen würden. Besitzt aber, wie dies bei den zu untersuchenden kolloiden Lösungen der Fall ist, die zu messende Flüssigkeit eine wesentlich höhere Viskosität, als die Eichflüssigkeit, so sind die Fehler bei ihr geringer, als bei letzterer. Die relative Viskosität wird also zu klein gefunden.

Ein anderes Viskosimeter, dessen sich Ph. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough[1]) zur Messung der Zähigkeit von benzolischen Kautschuklösungen bedienten, hatte eine Kapillarenweite von 1 mm und eine Kapillarenlänge von nur 4,5 cm. Die genannten Autoren geben zwar keine Ausflußzeiten an, doch ist es nach dem früher gesagten klar, daß ein Viskosimeter von den angegebenen Dimensionen gänzlich ungeeignet ist, umsomehr, als die innere Reibung des Benzols nur etwas über die Hälfte von derjenigen des Wassers beträgt.

Bei den weiterhin beschriebenen Versuchen gelangten Kapillaren zur Anwendung, deren Länge durchgängig 10—11 cm betrug, während ihr Durchmesser je nach der Zähigkeit der zu untersuchenden Lösung zwischen 0,36 mm und etwa 1 mm schwankte. Letzterer Durchmesser kam nur für außerordentlich zähflüssige gelatinierende Lösungen bei tiefen Temperaturen zur Verwendung. Um nicht allzu hohe Ausflußzeiten zu erhalten, wurde das Volumen des Ausflußgefäßes des Vis-

[1]) Ph. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough, Koll.-Zeitschr. 3, 226 (1908).

kosimeters nicht zu groß bemessen, es betrug im allgemeinen etwa 3,5 ccm.

Als Beispiel sei eine Kapillare angeführt, deren Länge 10,7 cm, deren Durchmesser 0,36 mm und deren Ausflußvolumen 3,45 ccm betrug. Die Feststellung des Lumens der Kapillaren wurde durch Auswiegen mit Quecksilber vorgenommen, die Bestimmung des Volumens des Ausflußgefäßes durch Wägung des ausgeflossenen Wassers. Die Kapillare zeigte bei 20° eine Ausflußzeit von 668 Sekunden, bei 90° eine solche von 219 Sekunden. Der Wert log l/d beträgt für diese Kapillare 2,4731. Für den Ausdruck log Uds/η ergibt sich bei 20° ein Wert von — 1,62, bei 90° von + 0,34. Sucht man die diesen Werten entsprechenden Punkte in der graphischen Darstellung von Grüneisen auf, so ergibt sich, daß für eine Flüssigkeit von der Zähigkeit des Wassers das Viskosimeter bei 20° Werte liefert, die von den durch das Poiseuille'sche Gesetz geforderten um weniger als 1 pro Mille abweichen, während bei 90° der Fehler höchstens 1 Proz. beträgt. Dieses Viskosimeter eignet sich also durchaus für Flüssigkeiten, deren Zähigkeit derjenigen des Wassers naheliegt, und läßt sich mit Wasser eichen.

Für die Eichung der weiteren Kapillaren, bei welchen sich mit Wasser bereits stärkere Abweichungen vom Poiseuille'schen Gesetz zeigen, wurde Amylalkohol verwendet, dessen innere Reibung diejenige des Wassers erheblich übertrifft und, auf Wasser von 20° bezogen, bei dieser Temperatur = 4,39 ist. Für die ganz weiten Kapillaren, bei welchen auch der Amylalkohol versagte, wurde zur Eichung Paraffinöl oder Rizinusöl benutzt, welche vorher in einer engeren Kapillare mit Amylalkohol, bzw. Wasser, verglichen worden waren. Die in der Literatur mehrfach vorgeschlagene Benutzung von hoch konzentriertem Glyzerin erschien bedenklich, da dieses sehr hygroskopische Material bereits bei kleinen Aenderungen des Wassergehalts seine Zähigkeit enorm ändert. Es wird dies ersichtlich aus der folgenden Tabelle von P. Martinez-Strong[1]), welche die Abhängigkeit der Viskosität von Glyzerinlösungen bei 18° vom Wassergehalt angibt.

Während der Versuche fand eine häufige Nacheichung der Kapillaren statt, da es sich zeigte, daß speziell die stark alkalischen Lösungen das Lumen der Kapillaren durch Korrosion erweiterten. Dies äußerte sich in einer Verkürzung der Ausflußzeiten, die sich

[1]) P. Martinez-Strong, Annal. Fis. Quim. 1908, 75.

Glyzerin Proz.	Spezif. Viskosität
50	5,4108
60	7,0716
70	14,2094
80	48,1632
90	81,0256
100	777,5382

besonders bei den engen Kapillaren stärker bemerkbar machte, als bei den weiten. Diese Erscheinung ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Ausflußzeit der vierten Potenz des Radius umgekehrt proportional ist. Tritt sowohl bei der engen, wie bei der weiten Röhre Korrosion zu gleicher Tiefe ein, so ist die prozentische Aenderung von r^4 bei der engen Röhre sehr viel größer, wie bei der weiten. Es betrage die Tiefe der Korrosion 0,01 mm; dann bewirkt diese Korrosion bei einer 0,7 mm weiten Kapillare eine Aenderung der Ausflußgeschwindigkeit von rund 8 Proz., bei einer Kapillare von 0,3 mm Durchmesser dagegen eine Aenderung von mehr als 14 Proz.

a) Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration und Temperatur.

In den folgenden Tabellen wird der Einfluß veranschaulicht, welchen die Konzentration und die Temperatur auf die Viskosität der Lösungen von Kaliumlaurat, Kaliummyristat und Kaliumoleat ausüben. Eine weitere Tabelle enthält die Viskositäten der Lösungen von palmkernölsaurem Kali. Alle Viskositäten sind auf Wasser von 20° als Einheit bezogen. Die Viskositäten von palmkernölsaurem Kali sind gleichzeitig auch noch in der gleichen Weise berechnet worden, nach welcher die Werte von F. Goldschmidt und L. Weißmann berechnet sind. Diese Autoren bezogen die Viskosität bei verschiedenen Temperaturen auf Wasser von gleicher Temperatur als Einheit. Die Zahlen dieser Vergleichstabelle zeigen, daß speziell bei höheren Temperaturen die Werte von Goldschmidt und Weißmann zu niedrig sind. Die Erklärung hierfür liegt in den oben gemachten Ausführungen über die Abhängigkeit des Geltungsbereichs des Poiseuille'schen Gesetzes von der Zähigkeit der untersuchten Flüssigkeit und den Dimensionen des verwendeten Apparates. Leider waren in der zitierten Arbeit keine Angaben über die Weite der verwendeten Kapillaren gemacht worden, so daß es nicht mehr

möglich war, unter Benutzung der Grüneisen'schen graphischen Tabelle den Betrag der Fehler abzuschätzen und einen Vergleich mit den neu ermittelten Werten zu ziehen.

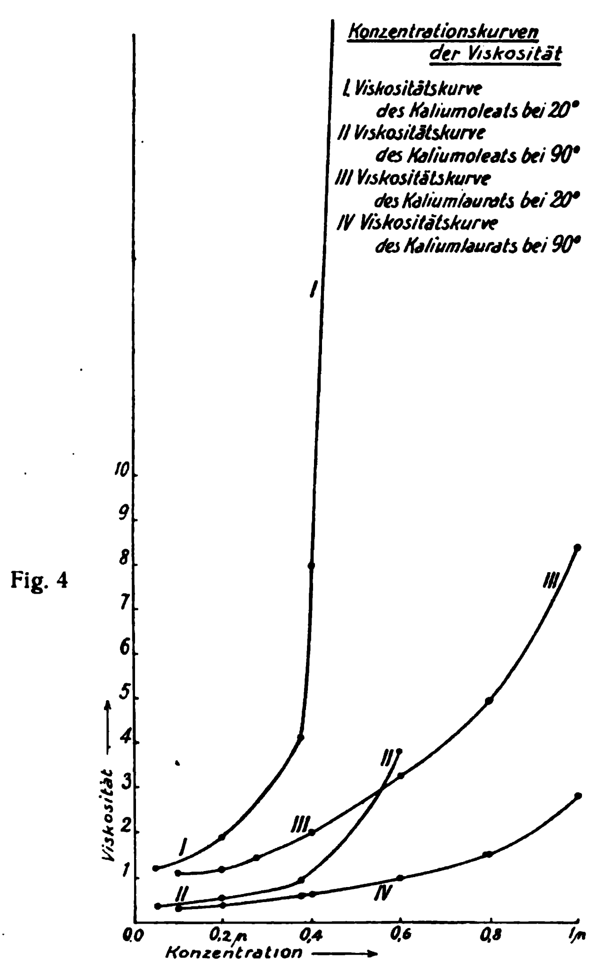


Fig. 4

Tabelle I Abhängigkeit der Viskosität der Kaliumlauratlösungen von der Konzentration und Temperatur.

Temp. Grad	Konzentration 0,1 n	0,2 n	0,375 n	0,4 n	0,6 n	0,8 n	1 n
20	1,15	1,41	1,96	2,08	3,28	4,97	8,42
30		1,13		1,65	2,61	4,01	6,94
45	0,671	0,846	1,16	1,24	1,97	3,04	5,38
60	0,532	0,661	0,906	0,962	1,54	2,37	4,24
90	0,352	0,434	0,604	0,626	1,03	1,55	2,81

Tabelle II Abhängigkeit der Viskosität von Kaliummyristatlösungen von der Konzentration und Temperatur.

Temp. Grad	Konzentration 0,054 n	0,216 n	0,431 n	0,649 n	0,815	1,035 n
20	1,14	1,70	2,83	4,94	9,34	39,1
30	0,895	1,32	2,17	3,84	7,67	36,2
45	0,672	0,983	1,63	2,87	5,86	28,3
60	0,519	0,752	1,25	2,22	4,56	17,7
90	0,346	0,497	0,825	1,45	2,85	6,47

Tabelle III Abhängigkeit der Viskosität von Kaliumoleatlösungen von der Konzentration und Temperatur.

Temp. Grad	Konzentration 0,052 n	0,2 n	0,375 n	0,4 n	0,6 n
20	1,19	1,87	4,19	8,02	1573
30	0,95	1,47		4,69	
45	0,709	1,10	1,91	3,12	60,22
60	0,545	0,837	1,39	1,99	18,03
90	0,364	0,500	0,919	1,13	3,80

Tabelle IV

Abhängigkeit der Viskosität von Lösungen des palmkernölsauren Kalis von der Konzentration, bezogen auf Wasser von 20°.

Temp. Grad	Konzentration 0,19 n	0,38 n	0,569 n	0,759 n	0,966 n
20	1,36	1,96	2,97	4,82	9,55
30	1,08	1,58	2,40	4,01	
45	0,814	1,21	1,81	3,04	6,05
60	0,639	0,936	1,43	2,41	4,85
90	0,426	0,612	0,934	1,57	3,15

Tabelle V

Abhängigkeit der Viskosität von Lösungen des palmkernölsauren Kalis von der Konzentration, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Temp. Grad	Konzentration 0,19 n	0,38 n	0,569 n	0,759 n	0,966 n
20	1,36	1,96	2,97	4,82	9,55
30	1,36	1,99	3,02	5,04	
45	1,37	2,02	3,05	5,10	10,14
60	1,37	2,01	3,07	5,17	10,4
90	1,35	1,95	2,97	5,02	10,0

Tabelle VI, Abhängigkeit der Viskosität von Lösungen Kaliumoleat mit Zusatz von 0,2 Mol Kaliumlaurat pro Liter befindet sich auf der S. 451.

Aus den mitgeteilten viskosimetrischen Werten ergibt sich für das Leimbildungsvermögen der untersuchten Seifen bzw. für die Abhängigkeit der Viskosität von Konzentration und Temperatur nun folgendes.

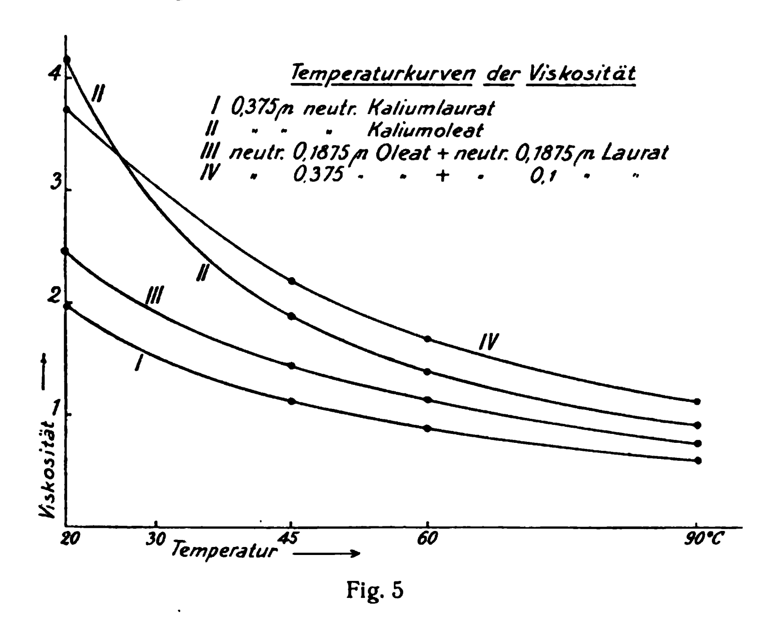


Fig. 5

Einen einigermaßen erheblichen Anstieg zeigt die Viskosität der Laurate erst von einer Konzentration von etwa 0,8 normal an. Schon die Myristinsäure, welche nur zwei Kohlenstoffatome mehr als die Laurinsäure enthält, beginnt zwischen 0,6 und 0,8 normal, einen stärkeren Anstieg der inneren Reibung zu zeigen. Die Myristinsäure zeigt hierbei eine erheblich größere Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration als die natürliche Palmkernölsäure, trotzdem die letztere nicht unbeträchtliche Mengen von Oelsäure, d. h. von einer Säure beträchtlich höheren Molekulargewichts, enthält. Hieraus folgt, daß anscheinend der Einfluß hochmolekularer Fettsäuren auf die Viskosität durch die gleichzeitige Anwesenheit niederer Fettsäuren in bemerkenswerter Weise modifiziert wird, ein Befund, welcher durch die direkte experimentelle Prüfung der Gemische von Oelsäure und Laurinsäure eine Bestätigung erfährt. Für die Palmkernölsäure geben die gefundenen Viskositätswerte eine Bestätigung der auf analytische

Daten gestützten Anschauung, daß die Laurinsäure der eigenschaftsbestimmende Hauptbestandteil des Palmkernöls ist. Hiermit steht auch in Uebereinstimmung, daß die spezifische Leitfähigkeit des palmkernölsauren Kalis nur wenig kleiner als die des laurinsauren Kalis ist.

Die Oelsäure schließlich zeigt ein ganz unverhältnismäßig viel größeres Leimbildungsvermögen, ihre Viskosität steigt mit der Konzentration sehr viel stärker an als diejenige der niederen Fettsäuren[1]). Schon eine etwa 0,3 normale Lösung bezeichnet den Punkt, an welchem die Viskosität mit der Konzentration stark zu wachsen beginnt, und bei einer Konzentration von 0,6 normal ist bei gewöhnlicher Temperatur die Viskosität mit den üblichen Viskosimetern kaum noch meßbar.

Allerdings beobachten wir, daß die Konzentrationsabhängigkeit in ganz verschiedener Weise zum Ausdruck kommt, je nachdem wir bei hoher oder bei tiefer Temperatur arbeiten. Bei der Laurinsäure, welche in normaler Lösung noch so gut wie gar kein Gelatinierungsbestreben zeigt, ändert sich die Viskosität mit steigender Konzentration bei allen Temperaturen ziemlich gleichmäßig. Die Palmkernölsäure schließt sich in ihrem Verhalten der Laurinsäure vollkommen an. Schon bei der Myristinsäure sehen wir aber einen bedeutenden Temperatureinfluß. Bis zu einer Konzentration von etwa 0,8 normal ist derselbe zwar noch kaum merklich, bei einer etwa normalen Lösung aber tritt er schon sehr deutlich in Erscheinung. Während die Viskosität nicht gelatinierender Lösungen sich bei der Abkühlung von 90 auf 20° etwas mehr als verdreifacht, finden wir bei einer etwas mehr als normalen Myristinsäure ein Steigen auf den über sechsfachen Wert. Bei der Oelsäure ist nun die Gelatinierungstendenz bereits ganz enorm ausgesprochen. Die verdünntesten Lösungen des ölsauren Kalis verhalten sich noch annähernd normal, aber schon bei einer 0,375 normalen Lösung sehen wir, wie die Viskosität im Temperaturintervall von 90 bis 20° auf den über vierfachen Wert steigt. Schon bei einer 0,4 normalen Lösung ist der Temperaturkoeffizient so gewachsen, daß die Viskosität bei 20° das siebenfache derjenigen bei 90° beträgt. Bei 0,6 normal wächst die Viskosität gar schon auf das vierhundertfache. Das Bild, welches das ölsaure Kali auf diese Weise gewährt, entspricht demjenigen, welches auch andere Kolloide geben, z. B. das von W. Biltz und H. Steiner[2]) untersuchte Nachtblau.

[1]) Vgl. Kurventafel Fig. 3.
[2]) W. Biltz und H. Steiner, Zeitschr. für physikal. Chemie **73**, 500 (1910).

Einige ad hoc angestellte Experimente zeitigten nun das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß bereits relativ kleine Zusätze von niederen Fettsäuren zu Oelsäure das Verhalten der Kalisalzlösung aufs einschneidenste beeinflussen. Bei 90° bewirkt ein Zusatz von 0,2 normal Kaliumlaurat zu 0,4 normal oder 0,6 normal Kaliumoleat eine bei der Erhöhung der Gesamtkonzentration nicht überraschende Vermehrung der Viskosität. Bei Abkühlung findet aber eine auffallende Aenderung des Verhaltens statt. Die Temperatur, bei welcher dies eintritt, hängt von der Konzentration des Kaliumoleats ab. Bei 0,4 normal Oleat tritt die erwähnte Aenderung erst bei ca. 30° ein, bei 0,6 normal Oleat dagegen schon bei 60°. Diese Aenderung besteht darin, daß der Lauratzusatz nicht mehr viskositätserhöhend, sondern viskositätserniedrigend wirkt, mit andern Worten, daß er die Gelatinierungstendenz in beträchtlichem Maße einschränkt. Die folgende kleine Tabelle illustriert dies Verhalten.

Tabelle VI
Viskosität von Kaliumoleatlösungen mit Zusatz
von 0,2 Mol Kaliumlaurat pro Liter.

Temperatur Grad C	0,4 normal Oleat	0,6 normal Oleat
90	1,678	4,153
60	2,643	8,561
45	3,423	13,550
30	4,563	22,450
20	5,701	32,930

Während also bei einer laurinsäurefreien, 0,6 normalen Oleatlösung die Abkühlung von 90 auf 20° eine ausgesprochene Gelatinierung bewirkt, genügt der Zusatz von 0,2 Mol Laurat, um die Viskosität bei 20° auf einen Wert zu bringen, der fast 50 Mal kleiner ist als derjenige der reinen Oleatlösung. Diese Erscheinung läßt auf eine tiefgreifende Aenderung der Struktur der Lösung schließen. Das Stattfinden einer solchen Aenderung wird auch weiterhin wahrscheinlich durch das Verhalten der Leitfähigkeit derartiger gemischter Seifenlösungen. Wie weiter unten mitgeteilte Zahlen zeigen werden, wird die Leitfähigkeit eines derartigen Gemisches nicht unbeträchtlich größer gefunden, als die Summe der Leitfähigkeiten der Bestandteile. Die Größenordnung der Leitfähigkeitsänderung ist allerdings sehr viel kleiner als diejenige der gleichzeitigen Viskositätsänderung. Den Leitfähigkeitszuwachs nur auf die Verringerung der Viskosität zurück-

zuführen, scheint kein vollbefriedigender Erklärungsmodus zu sein. Das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten bei 90° und bei 20° ist nämlich bei der lauratfreien Lösung = 2,96, bei der laurathaltigen = 2,85, während der Temperaturverlauf der Viskosität bei beiden Lösungen ganz enorme Differenzen zeigt. Die Viskosität steigt bei der lauratfreien Lösung von 3,8 auf 1573, bei der laurathaltigen von 4,15 auf 32,93.

Auch im Verhalten eines Fettsäuregemisches bei Zusatz von Elektrolyten ist die Anwesenheit von Fettsäure niedrigen Molekulargewichts von einschneidender Wirkung, wie im folgenden gezeigt wird.

b) Abhängigkeit der Viskosität von der Elektrolytkonzentration.

Neben der Temperatur und der Konzentration ist, wie in der Einleitung bemerkt wurde, von großer technischer Bedeutung für das Leimbildungsvermögen einer Seifenlösung ihr Gehalt an Elektrolyten. Die folgenden Tabellen veranschaulichen den Einfluß, welchen der Zusatz überschüssiger Kalilauge ausübt auf Lösungen, welche 0,375 Mol Seife im Liter enthalten. Außerdem findet sich eine Tabelle, in welcher der Einfluß von Kalilauge auf eine 0,6 normale Oleatlösung gezeigt wird, sowie eine Tabelle, welche den Einfluß von Kalilauge auf palmkernölsaures Kali zeigt. Das palmkernölsaure Kali wurde in einer Konzentration von 0,564 normal angewendet. Die Versuchsreihe war dazu bestimmt, den Einfluß nachzuprüfen, welchen die Verwendung einer verbesserten Apparatur auf die von Goldschmidt und Weißmann gefundenen Werte übt. Da der Einfluß der Kalilauge auf verdünntere Palmkernölseifenlösungen sich wesentlich weniger deutlich äußert als bei der angewendeten Konzentration, so schien es zur Beurteilung der Werte von Goldschmidt und Weißmann angebracht, auf einen direkten Vergleich mit den andern, in 0,375 normaler Lösung untersuchten Seifen bei der Palmkernölseife zu verzichten, damit eventuelle Differenzen gegenüber den Goldschmidt und Weißmann'schen Werten deutlicher in Erscheinung träten.

Schließlich wurde noch der Einfluß wechselnder Kalilaugenzusätze auf eine Lösung untersucht, welche neben 0,375 Mol Kaliumoleat noch 0,1 Mol Kaliumlaurat enthielt.

Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Zahlenwerte:

Tabelle VII

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität von 0,375 normaler Kaliumlauratlösung.

Temp. Grad	Konzentration KOH							
	neutral	0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,8 n	1 n	1,3 n	1,6 n
20	1,96	1,64	1,59	1,57	2,19	6,00	375	947
45	1,16	0,982	0,946	0,941	1,09	1,72	22,3	47,6
60	0,906	0,771	0,768	0,757	0,816	1,06	6,48	11,7
90	0,604	0,530	0,526	0,522	0,546	0,588	1,26	1,82

Tabelle VIII

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität von 0,375 normaler Kaliumoleatlösung.

Temp. Grad	Konzentration KOH					
	neutral	0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,15 n	0,3 n
20	4,19	3,98	10,35	134	2538	nicht zu
45	1,91	1,71	1,99	6,31	32,73	messen
60	1,39	1,29	1,22	2,11	6,21	598
90	0,919	0,864	0,765	0,765	1,04	8,72

Tabelle IX

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität von 0,6 normaler Kaliumoleatlösung.

Temp. Grad	Konzentration KOH				
	neutral	0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,15 n
20	1573	728	2869	nicht zu messen	
45	60,2	40,2	80,7	1970	7600
60	18,0	11,9	18,6	194	766
90	3,80	3,01	3,34	8,35	17,0

Tabelle X

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität einer Lösung von 0,1875 Mol Kaliumlaurat + 0,1875 Mol Kaliumoleat pro Liter.

Temp. Grad	Konzentration KOH								
	neutral	0,05 n	0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,65 n	0,85 n	1,0 n	1,3 n
20	2,45	2,03	1,74	1,70	1,91	3,81	30,4	420	nicht zu messen
45	1,45	1,25	1,04	1,03	1,07	1,52	10,7	25,2	602
60	1,14	0,976	0,807	0,823	0,850	1,03	2,78	10,3	113
90	0,735	0,656	0,573	0,563	0,566	0,622	0,938	1,78	7,30

Tabelle XI

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität einer Lösung von 0,375 Mol Kaliumoleat + 0,1 Mol Kaliumlaurat pro Liter.

Temp. Grad	Konzentration KOH neutral	0,05 n	0,1 n	0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,8 n
20	3,71	2,88	3,05	5,46	165	nicht zu	messen
45	2,20	1,72	1,59	1,87	12,9	797	nicht zu messen
60	1,72	1,38	1,25	1,29	4,69	105	3436
90	1,13	0,927	0,836	0,801	1,21	5,97	75,2

Tabelle XII

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität einer Lösung von 0,564 Mol palmkernölsauren Kalis pro Liter, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Temp. Grad	Konzentration KOH 0,3 n	0,5 n	0,75 n	0,85 n	1 n	1,25 n	1,5 n
20	2,20	2,12	2,22	2,36	5,04	27,5	276
45	2,27	2,20	2,30	2,35	4,18	14,2	81,5
60	2,29	2,23	2,33	2,35	3,64	9,72	38,7
90	2,35	2,31	2,40	2,41	2,95	5,11	12,6

Tabelle XIII

Einfluß der KOH-Konzentration auf die Viskosität einer Lösung von 0,564 Mol palmkernölsauren Kalis pro Liter, bezogen auf Wasser von 20°.

Temp. Grad	Konzentration KOH neutral	0,3 n	0,5 n	0,75 n	0,85 n	1 n	1,25 n	1,5 n
20	2,95	2,20	2,12	2,22	2,36	5,04	27,5	276
45	1,79	1,35	1,31	1,37	1,40	2,50	8,44	48,6
60	1,42	1,06	1,04	1,09	1,10	1,70	4,53	18,0
90	0,933	0,737	0,726	0,754	0,757	0,928	1,61	3,95

Das mitgeteilte Zahlenmaterial ergibt folgendes Bild (vgl. Kurventafel Fig. 4):

Durchgängig bewirken die ersten Zusätze von Kalilauge eine Erniedrigung der Viskosität der Lösung. Bei weiterem Zusatze hebt sich der Wert der Viskosität wieder, übersteigt den Anfangswert der zusatzfreien Lösung und wächst schließlich bei weiterem Zusatze sehr schnell ganz enorm an.

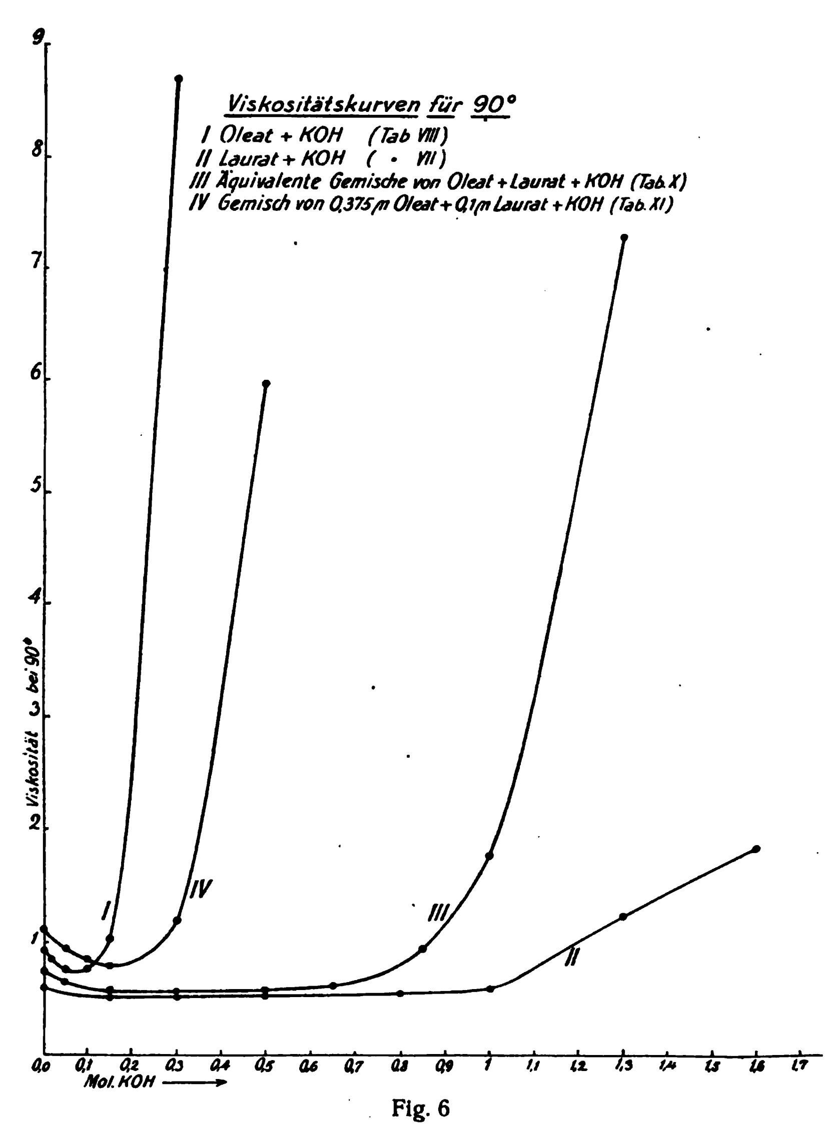


Fig. 6

Die prozentuale Erniedrigung, welche die Viskosität in Minimum der Viskositätskurve erfährt, ist von der Seifenkonzentration nicht unabhängig, wie ein Vergleich der beiden Kaliumoleatlösungen zeigt[1]). Besonders deutlich tritt dies bei den tieferen Temperaturen hervor, doch reicht die Zahl der ermittelten Kurvenpunkte nicht aus, um den

[1]) Vgl. Tabelle VIII und IX.

Wert des Minimums in enge Grenzen zu fassen, und etwa eine numerische Beziehung zwischen dem Seifengehalt und der eintretenden Viskositätserniedrigung zu finden, wozu auch die Zahl der untersuchten Seifenkonzentrationen zu gering gewesen wäre.

Es zeigt sich weiterhin, daß auch die viskositätserhöhende Wirkung einer gegebenen Kalilaugekonzentration bei einer konzentrierteren Oleatlösung sehr viel erheblicher ist, als bei einer verdünnteren. So wird z. B. bei einem Gehalt von 0,15 Mol KOH pro Liter die Viskosität der 0,375 normalen Kaliumoleatlösung bei 90⁰ um rund 13 Proz. erhöht, während diejenige der 0,6 normalen Oleatlösung auf den mehr als vierfachen Betrag gebracht wird. Bei 60⁰ wächst die Viskosität der verdünnteren Lösung auf nicht ganz den fünffachen Betrag, diejenige der konzentrierteren Lösung auf den nahezu 43fachen Betrag.

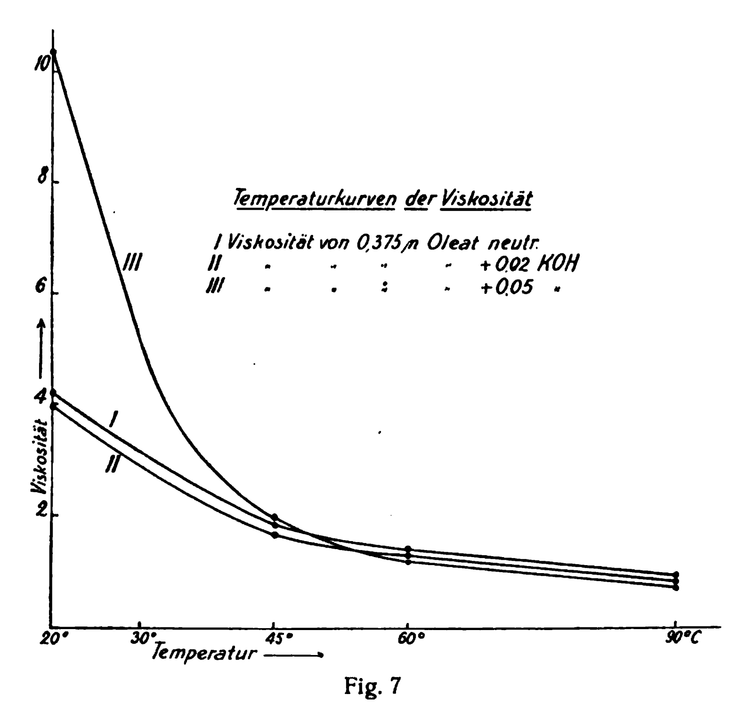


Fig. 7

Außerordentlich stark hängt das Maß der Viskositätsbeeinflussung durch zugesetzte Kalilauge ab von der Art der Fettsäure. Das laurinsaure Kali und das ihm ähnliche palmkernölsaure Kali sind gegenüber der Wirkung des Kalilaugenzusatzes von großer Unempfindlichkeit. Die Kalilauge wirkt bis zu recht beträchtlichen Konzentrationen vis-

kositätserniedrigend und zeigt erst bei recht hoher Konzentration eine gelatinierungsfördernde Wirkung. Im Gegensatze hierzu wird Kaliumoleat schon durch minimale KOH-Zusätze in seiner Viskosität eingreifend beeinflußt und wird schon durch recht unbedeutende KOH-Mengen zum Gelatinieren gebracht. Während beim Laurat erst eine mehr als normale KOH eine sichtbare Gelatinierungstendenz bewirkt, tritt beim Oleat schon durch eine 0,1 normale KOH eine starke Viskositätserhöhung ein. Die Konzentration, bei welcher eine viskositätserhöhende Wirkung eintritt, verschiebt sich mit der Temperatur, worüber weiterhin noch zu sprechen sein wird.

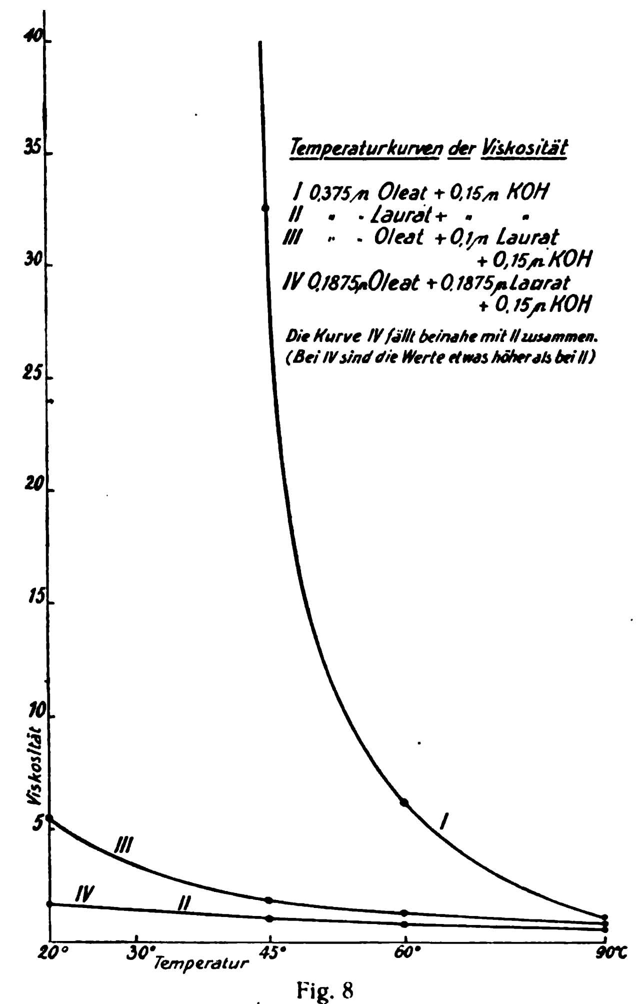


Fig. 8

Das äquimolekulare Gemisch von Kaliumoleat und Kaliumlaurat zeigt ein Verhalten, welches anscheinend wesentlich stärker durch das Laurat als durch das Oleat bestimmt wird[1]). Schon der absolute Wert der Viskosität der zusatzfreien Lösung liegt erheblich näher am Laurat- als am Oleatwert, und zwar ist diese Abweichung vom Mittelwerte nach unten hin bei tiefer Temperatur ausgeprägter als bei hoher Temperatur. Der Verlauf der Viskositätstemperaturkurve schließt sich bei dem Gemisch viel mehr an den Verlauf der Kurve für reines Laurat an, als an den Verlauf der Kurve für reines Oleat. Dieser dominierende Einfluß des Laurats zeigt sich auch in dem Verhalten gegen Kalilauge. Zur Hervorrufung einer Gelatinierfähigkeit erfordert das Gemisch sehr erhebliche Zusätze von Kalilauge, die zwar unterhalb der für reines Laurat benötigten Mengen liegen, jedoch die beim reinen Oleat gelatinierend wirkenden Konzentrationen weit überschreiten. Bei einem Gehalte von 0,15 Mol KOH pro Liter schließt sich die Viskositätstemperaturkurve des Gemisches der Lauratkurve noch enger an, als dies bei den neutralen Lösungen der Fall ist. Beide dicht beieinander verlaufenden Kurven lassen noch keine Spur einer Gelatinierung erkennen, während eine Oleatlösung von gleicher Molarität bei dem gleichen KOH-Gehalt die für die Gelatinierung kennzeichnende rapide Zunahme der Viskosität bei Abkühlung zeigt.

Besonders interessant ist das Verhalten einer Lösung, welche neben 0,375 Mol Oleat noch 0,1 Mol Laurat enthält. Bereits früher wurden einige Versuche angeführt, welche zeigen, daß die Gelatinierungsfähigkeit von Oleatlösungen durch Zusatz von Laurat auch in relativ kleiner Menge in einschneidender Weise beeinflußt wird. Auch bei dem obigen Gemisch zeigt sich die interessante Wirkung der Laurinsäure ganz deutlich. Bei den höheren Temperaturen bewirkt in der KOH-freien Lösung das Hinzutreten des Laurats eine übrigens nicht sehr bedeutende Erhöhung der Viskosität[2]). Bei 20° aber ist die Viskosität der Mischung trotz der Erhöhung der Gesamtkonzentration der Seife annähernd 12 Proz. kleiner als diejenige des reinen Oleats. Noch bemerkenswerter ist aber die Einwirkung des kleinen Lauratzusatzes auf das Verhalten gegen Zusatz von KOH. KOH-Konzentrationen, welche beim reinen Oleat bereits viskositätserhöhend wirken[3]), wirken bei dem Gemisch viskositätserniedrigend, und zwar recht beträchtlich. Bei einem KOH-Gehalt von 0,15 Mol

1) Vgl. Kurventafel Fig. 5[1].
2) Vgl. Kurventafel Fig. 5[1].
3) Vgl. Kurventafel Fig. 4.

pro Liter ist die Viskosität des Gemisches etwa 30 Proz. kleiner als im neutralen Zustand, und über 20 Proz. kleiner als die einer reinen Oleatlösung von gleicher Oleatkonzentration und gleichem KOH-Gehalt, und zwar tritt dies bei 90° ein, bei welcher Temperatur das neutrale Gemisch viskoser ist als die reine Oleatlösung. Noch auffallender zeigt sich dieser Einfluß aus den Viskositätswerten der 0,15 Mol KOH[1]) enthaltenden Lösungen bei 20°. Hier zeigt das Gemisch eine Viskosität von etwa 5,5, das reine Oleat eine solche von ca. 2500. Erst bei 0,3 Mol KOH zeigt das Gemisch eine gelatinierende Wirkung der Abkühlung, welche erst bei 0,5 Mol KOH so ausgeprägt wird, daß die Lösung mit den verfügbaren weitesten Kapillaren nicht mehr meßbar ist.

Der Einfluß der Temperatur auf die viskositätsändernde Wirkung der KOH-Zusätze äußert sich in der Weise, daß im allgemeinen KOH-Konzentrationen, welche in der Hitze noch viskositätserniedrigend wirken, in der Kälte bereits eine viskositätserhöhende Wirkung ausüben. Besonders deutlich wird dies aus den Zahlen für 0,375 normale Kaliumoleatlösung, bei welcher durch Zusatz von 0,1 Mol KOH pro Liter die Viskosität bei 90° um nahezu 14 Proz. erniedrigt wird, während bei 20° die Viskosität das mehr als 30fache des Wertes der neutralen Lösung beträgt. Auch bei der reinen Kaliumlauratlösung ist dieses Verhalten erkennbar, aber weniger ausgeprägt als beim Oleat. Auch die für palmkernölsaures Kali mitgeteilten Zahlen lassen bei Normalkonzentration des KOH das geschilderte Verhalten erkennen. Das palmkernölsaure Salz schließt sich auch hierin dem Laurat vollkommen an. Bei der äquimolekularen Mischung von Oleat und Laurat zeigt sich das gekennzeichnete Verhalten bei einer KOH-Konzentration von 0,65 normal, welcher Wert dem bei Laurat gefundenen erheblich näher liegt als dem bei Oleat geltenden. Bei dem Gemisch aus 0,375 normal Oleat und 0,1 normal Laurat tritt die Erscheinung bei 0,15 Mol KOH pro Liter ein, doch zeigt sich auch hier die starke Wirkung des Laurats darin, daß die Viskosität mit fallender Temperatur weit schwächer ansteigt als bei reinem Oleat + 0,1 normal KOH. Die kritische KOH-Konzentration, bei welcher eine Umkehrung der KOH-Wirkung mit fallender Temperatur eintritt, kann als „leimbildende“ Konzentration des KOH bezeichnet werden. Sie kennzeichnet den Punkt, bei welchem Abkühlung das für Seifenleime charakteristische Phänomen der Gelatinierung herbei-

[1]) Vgl. Kurventafel Fig. 6.

führt[1]). Unterhalb dieser kritischen Konzentration bleibende KOH-Zusätze bewirken bei allen Temperaturen eine Erniedrigung der Viskosität. Eine Betrachtung der Temperaturkoeffizienten der Viskosität zeigt, daß der Zusatz kleiner Kalimengen denselben erniedrigt. Es beträgt z. B. das Verhältnis der Viskositätswerte bei 20° und 90° bei neutralem, 0,375 normalem Kaliumlaurat 3,25. Bei einem Gehalt von 0,5 Mol KOH pro Liter erniedrigt sich diese Zahl auf 3,01. Der Temperaturkoeffizient einer derartigen Lösung wird also kleiner als der des Wassers, bei welchem das Verhältnis 3,17 beträgt. Bei der 0,6 normalen Kaliumoleatlösung finden wir bei einer Normalität des KOH von 0,02 ein Verhältnis von ca. 242, während das Verhältnis bei der neutralen Lösung 414 beträgt. Bei der Mischung von 0,375 Mol Kaliumoleat + 0,1 Mol Kaliumlaurat pro Liter beträgt das Verhältnis bei der neutralen Lösung 3,28, bei einem Gehalt von 0,05 Mol KOH pro Liter 3,11. Bereits vor Erreichung der oben erwähnten „kritischen Konzentration" zeigt übrigens bereits das Anwachsen des Verhältniswertes das Einsetzen eines Gelatinierungsbestrebens. Bei der Mischung von 0,375 normal Kaliumoleat + 0,1 normal Kaliumlaurat ist z. B. bei einem Gehalt von 0,1 Mol KOH pro Liter noch bei allen Temperaturen eine Erniedrigung der Viskosität, verglichen mit der neutralen Lösung, erkennbar. Der Wert des Temperaturverhältnisses ist aber bereits von 3,28 auf 3,64 gestiegen. Bei der 0,375 normalen Kaliumoleatlösung ist bereits bei einer KOH-Konzentration von 0,02 normal ein Anwachsen des Temperaturverhältnisses auf 4,60 zu konstatieren, während der Wert für die neutrale Lösung 4,56 beträgt. Aus der Tatsache, daß die gleiche KOH-Konzentration bei einer 0,6 normalen Kaliumoleatlösung eine starke Depression des Temperaturkoeffizienten hervorruft, muß man schließen, daß eine ausgeprägte Abhängigkeit der Wirkung des KOH auf den Temperaturkoeffizienten der Viskosität von der Seifenkonzentration besteht. Die Feststellung dieser Abhängigkeit würde eine besondere Untersuchung erfordern. Bemerkenswert ist der sehr viel größere Betrag des Temperaturkoeffizienten im Vergleich zu demjenigen einer gleich konzentrierten Lauratlösung, sowie die Tatsache, daß der Wert des Verhältnisses bei gleichbleibender Oleatkonzentration durch Zusatz von 0,1 Mol Laurat pro Liter auf 3,28 herabgedrückt wird, d. h. fast auf den Wert des reinen Laurats.

[1]) Vgl. Kurventafel Fig. 7.

Anhang.

Die Beeinflussung der Viskosität von palmkernölsaurem Kali durch Pottasche.

Die große technische Wichtigkeit, welche die Pottasche als Regulierungsmittel der Konsistenz von Leimseifen, insbesondere von Schmierseifen, besitzt, gab Veranlassung, das Verhalten von palmkernölsaurem Kali gegen Pottaschezusatz zu prüfen. Das palmkernölsaure Kali wurde in annähernd derselben Konzentration verwendet, wie bei den Versuchen mit Kalilauge, seine Konzentration betrug 0,561 normal. Da in diesem Konzentrationsgebiet die Viskosität des palmkernölsauren Kalis gegen kleine Aenderungen der Seifenkonzentration noch nicht besonders empfindlich ist, so ist die kleine Abweichung von der bei den KOH-Versuchen benutzten Konzentration (ca. 0,5 Proz.) für die Vergleichbarkeit der Versuche belanglos.

Die nun zu beschreibenden Versuche wurden in einem einfachen Ostwald'schen Viskosimeter geschlossener Ausführung, wie es bei Ostwald-Luther, S. 233, abgebildet ist, vorgenommen. Der an einer früheren Stelle dieser Arbeit beschriebene Apparat mit auswechselbaren Kapillaren stand zu den Versuchen mit Pottasche noch nicht zur Verfügung, so daß nur die bei tiefer Temperatur erhaltenen Werte der Viskosität als maßgeblich betrachtet werden können. Die Messungen wurden nach unten auch auf die Temperatur von 10° ausgedehnt, weil aus der Technik die Erscheinung bekannt ist, daß Schmierseifen bei kalter Außentemperatur „erfrieren". Hierunter ist nicht ein Ausfrieren des Lösungsmittels zu verstehen, sondern eine Verschlechterung der Konsistenz unter Trübung, welche vielleicht mit einer strukturellen Aenderung des Seifenkolloids in ursächlichem Zusammenhange steht. Es gelang nun zwar nicht, die Erscheinung des Erfrierens selbst bereits bei 10° zu realisieren, doch fanden sich Zeiterscheinungen, welche bei keiner der sonstigen, in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchsreihen, bei denen die Temperatur wenigstens 20° betrug, auffindbar waren.

Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Beeinflussung der Viskosität durch Pottasche. Um einen Einblick — wenn auch nur qualitativer Natur — in das Gelatinierungsvermögen der untersuchten Lösungen zu gewinnen, wurden Vergleichswerte bei 90° in dem gleichen Viskosimeter bestimmt und ebenfalls in die Tabelle aufgenommen. Diese Werte sind aber, besonders bei den viskoseren Lösungen, mit erheblichen Fehlern behaftet. Die in der Tabelle angegebenen Kon-

zentrationen der Pottasche sind nicht in Mol pro Liter zu verstehen, sondern in Aequivalent pro Liter.

Tabelle XIV
Einfluß der Pottasche-Konzentration auf die Viskosität einer 0,561 normalen Lösung von palmkernölsauren Kali.

Temp.	Konzentration K_2CO_3							
Grad	neutral	0,142 n	0,427 n	0,997 n	1,71 n	1,85 n	1,99 n	2,5
10	3,71	3,1	2,89	3,06	13,6	33,8	63,9	ca. 84000
20	2,93	2,11	2,21	2,30	12,0	28,4	57,1	„ 40000
90	0,834	1,694	0,64	0,674	1,75	2,16	2,79	35,4

Die Zahlen der Tabelle zeigen nun, daß der Einfluß von Pottasche auf die Viskosität ganz erheblich kleiner ist als derjenige von KOH. Während eine normale Kalilauge die Viskosität der Palmkernölseife schon ganz erheblich erhöht und der Verlauf der Viskositätstemperaturkurve bereits eine deutliche Gelatinierungstendenz anzeigt, wirkt Pottasche in etwa äquivalent normaler Konzentration noch beträchtlich viskositätserniedrigend, und es sind noch keine Anzeichen von Gelatinierung vorhanden. Bei einer Konzentration der Pottasche von 1,7 Aequivalent pro Liter findet sich erst eine mäßige Viskositätserhöhung und Gelatinierungstendenz. Die weiter oben mitgeteilten Messungsreihen mit KOH gehen nicht bis zu dieser Konzentration hinauf, doch läßt sich aus Angaben von Goldschmidt und Weißmann (loc. cit.) entnehmen, daß eine Kalilauge der genannten Konzentration die Viskosität bei 90° bereits auf den etwa 30fachen, bei 60° auf den mehr als 200fachen Betrag erhöht, und daß derartige Lösungen bei Zimmertemperatur mit Hilfe der üblichen Viskosimeter nicht mehr meßbar sind. Erst oberhalb einer Pottaschekonzentration von etwa 2 normal finden wir ein rasches Anwachsen der Viskosität und ausgesprochene Gelatinierung. Bei 2,5 normal Pottaschegehalt war die Lösung eine ausgesprochene durchsichtige Gallerte mit elastischen Eigenschaften, welche aber doch noch ein deutliches Fließvermögen zeigte. Um ein Bild von der Viskosität derartiger Gallerten zu erhalten, wurde die Ausflußzeit in einem Viskosimeter von ungewöhnlicher Rohrweite gemessen, welches mit Hilfe von Rizinusöl geeicht wurde; die Zähigkeit dieses Oels beträgt bei 20° das etwa 550fache der Zähigkeit des Wassers. Eine weitere Ausdehnung der Versuche auf eine größere Anzahl von Gallerten der gleichen Zähigkeitsordnung ließ sich aus praktischen Rücksichten nicht durchführen, da die Aus-

flußzeiten der erwähnten Gallerte bei 10 und 20° bereits über 2, bzw. 3 Stunden dauerten. Es kommt auch noch die weitere Schwierigkeit hinzu, daß die Herstellung derartiger hochviskoser Gallerten im Laboratorium große Unbequemlichkeiten mit sich bringt, da es fast unmöglich ist, derartige Lösungen unter Aufrechterhaltung der zur Erzielung von vergleichbaren Resultaten erforderlichen Konstanz der Seifenkonzentration herzustellen. Gegen das Arbeiten mit sehr hohen Ausflußzeiten spricht übrigens auch die neuerdings von E. Hatschek[1]) aufgefundene Tatsache, daß unterhalb einer gewissen kritischen Schergeschwindigkeit die Viskosität von Emulsoiden von der Schergeschwindigkeit nicht unabhängig ist. Bei extrem langsamem Durchfluß einer Lösung durch das Viskosimeter ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß eine Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Durchflußgeschwindigkeit selbst vorhanden ist, und daß aus diesem Grunde keine vergleichbaren Zahlen erhältlich sind.

Ueber die bei den Lösungen von höherem Pottaschegehalt beobachteten Zeiterscheinungen läßt sich aus den folgenden Zahlenangaben ein Bild gewinnen. Bemerkt sei, daß die Lösungen 90° heiß in das Viskosimeter eingefüllt wurden, welches sofort in ein Wasserbad von 10° Temperatur gebracht wurde, wodurch eine plötzliche Abschreckung der Lösung erfolgte. Folgendes wurde nun beobachtet: Eine Lösung, welche 1,85 äquivalent Pottasche pro Liter enthielt, zeigte bei 10°, sofort nach dem Einfüllen gemessen, eine Ausflußzeit von 98 Minuten 15 Sekunden (selbstverständlich wurde vor Beginn der Messung so lange gewartet, daß die Lösung mit Sicherheit die Temperatur des Bades angenommen hatte). Am nächsten Tage war die Ausflußzeit 79 Minuten 22 Sekunden, und nach abermaligem zweistündigem Stehen 78 Minuten 27 Sekunden. Die Lösung wurde nun abermals 15 Minuten lang in einen Thermostaten von 90° gebracht, erneut abgeschreckt und bei 10° gemessen, wobei ein Wert von 86 Minuten 30 Sekunden erhalten wurde. Nach abermaliger einstündiger Erwärmung bei 90° ergab sich bei 10° ein Anfangswert von 89 Minuten 40 Sekunden, welcher nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur auf 81 Minuten 20 Sekunden, bei 10° gemessen, herabsank. Bei einer Lösung, welche 1,99 normal in Bezug auf Pottasche war, fiel die Ausflußzeit von 184 Sekunden über Nacht auf 160 Sekunden (diese Lösung wurde bereits in einem Viskosimeter mit etwas weiterer Kapillare gemessen). Bemerkenswert ist, daß die

[1]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **13**, 88 (1913).

Leitfähigkeit im Gegensatz zur Viskosität keinerlei meßbare Veränderung während zwölfstündigen Stehens zeigte. Das gleiche gilt auch für die Leitfähigkeit der vorher erwähnten Lösung. Bei der in bezug auf Pottasche 1,85 normalen Lösung wurde übrigens auch bei 20° eine zeitliche Aenderung der Viskosität konstatiert. Diese Lösung war nach einmaliger Msssung bei 10° auf 20° erwärmt worden und hatte bei dieser Temperatur eine Ausflußzeit von 84 Minuten. Nachdem sie bei Zimmertemperatur über Nacht gestanden hatte, wurde sie bei 10° gemessen und zeigte dabei die oben geschilderten Veränderungen. Als sie nunmehr abermals auf 20° gebracht wurde, ergab sich eine Ausflußzeit von nur 72 Minuten 12 Sekunden. Ueber die Ursache der geschilderten Erscheinungen läßt sich schwer ein Urteil gewinnen. Daß es sich dabei lediglich um die Zerstörung einer vorher vorhandenen Struktur durch mehrfaches Passieren der Kapillare handelt, wie dies bei anderen Kolloiden beobachtet worden ist, ist insofern nicht wahrscheinlich, als auch beim ruhigen Stehen über Nacht offenbar der ursächliche Vorgang fortschreitet, wie aus dem nach dieser Zeit beobachteten beträchtlichen Viskositätsabfall zu entnehmen ist. Es wäre der Mühe wert, festzustellen, ob bei Lösungen von höherer Seifenkonzentration diese Zeiterscheinungen bei tiefer Temperatur in noch erheblicherem Umfange auftreten. Es wäre dann sehr wohl möglich, daß das sogenannte „Erfrieren" der Seifen auf diese Erscheinung zurückzuführen ist.

Das Verhalten der Pottasche macht es wahrscheinlich, daß der Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität der Seifen auf eine Wirkung des Anions zurückführbar ist. Wenn schon sich über die Konzentration des Karbonations infolge der komplizierten Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte nichts bestimmtes sagen läßt, so darf man doch annehmen, daß die molare Konzentration des Karbonations in einer Pottaschelösung geringer ist als die Hälfte der Aequivalentkonzentration des Salzes. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet ist die Wirkung des Karbonations erheblich stärker als die des Hydroxylions von gleicher Konzentration. Dieses Verhalten stände in Parallele zu der bekannten Erscheinung, daß mehrwertige Ionen bei der Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide eine weit stärkere Wirkung entfalten als einwertige Ionen.

Auch durch einen direkten Versuch wurde festgestellt, in wie bedeutendem Umfange die Wirkung eines KOH-Ueberschusses durch Zutritt von Kohlensäure modifiziert wird. Als Versuchsobjekt diente die 0,375 normale Kaliumoleatlösung mit einem Gehalt von 0,05 Mol

KOH pro Liter. Diese Lösung zeigte eine Ausflußzeit von 197 Sekunden bei 20°. Durch Durchleiten von Kohlensäure im Viskosimeter wurde ein Teil des KOH in Karbonat übergeführt, und zwar, wie nachträgliche Titration ergab, 29,5 Proz. der Gesamtmenge. Durch diese Verwandlung von Aetzalkali in Karbonat verringerte sich die Ausflußzeit auf 146 Sekunden.

Die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeiten wurde die übliche Versuchsanordnung unter Benutzung von Wechselstrom und Telephon angewendet. Als Leitfähigkeitsgefäß diente für die Mehrzahl der untersuchten Lösungen ein U-Rohr aus Jenaer Glas mit verengter Biegungsstelle. Nur die verdünntesten Seifenkonzentrationen wurden mit Hilfe einer Tauchelektrode gemessen.

a) Leitfähigkeit reiner Seifenlösungen ohne Elektrolytzusatz.

Die folgenden Tabellen enthalten sowohl die Werte der spezifischen, als auch der molaren Leitfähigkeit von Kaliumlaurat, Kaliummyristat, Kaliumoleat und des palmkernölsauren Kalis.

Tabelle XVa
Spezifische Leitfähigkeit von Kaliumlauratlösungen.

Temp.	Konzentration							
Grad	0,05 n	0,1 n	0,2 n	0,375 n	0,4 n	0,6 n	0,8 n	1 n
20	0,0029	0,0050	0,0090	0,0187	0,0204	0,0322	0,0425	0,0521
30			0,0113		0,0256	0,0408	0,0528	0,0636
45	0,0048	0,0083	0,0149	0,0308	0,0327	0,0531	0,0669	0,0795
60	0,0062	0,0105	0,0188	0,0385	0,0410	0,0639	0,0836	0,0996
90	0,0096	0,0162	0,0273	0,0544	0,0581	0,0894		0,1362

Tabelle XVb
Molare Leitfähigkeit von Kaliumlauratlösungen.

Temp.	Konzentration							
Grad	0,05 n	0,1 n	0,2 n	0,375 n	0,4 n	0,6 n	0,8 n	1 n
20	59,1	50,0	44,8	50,6	50,8	53,7	52,0	52,1
45	95,4	83,0	74,3	82,3	81,8	88,5	83,6	79,5
60	123,6	105	93,9	102,8	103	106	104,5	99,6
90	191	162	136,6	145,2	145,2	149,1		136,2

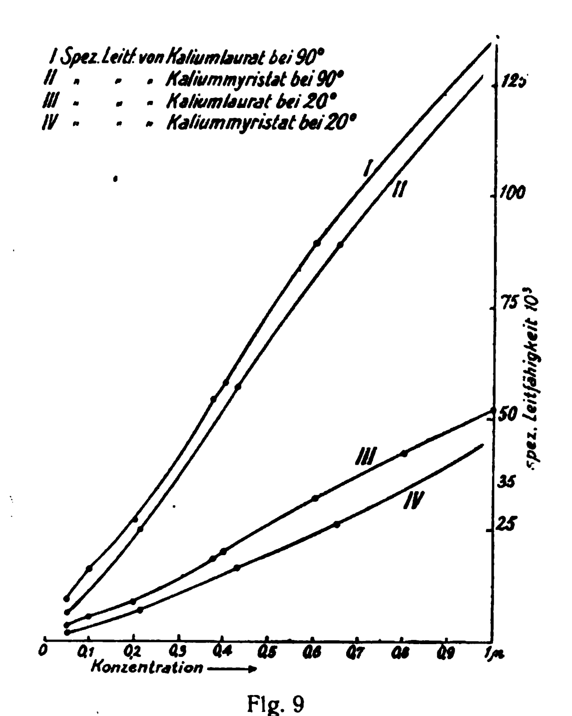


Fig. 9

Tabelle XVIa

Spezifische Leitfähigkeit von Kaliummyristatlösungen.

Temp. Grad	Konzentration 0,054 n	0,216 n	0,431 n	0,65 n	1,035 n
20	0,0020	0,0073	0,0163	0,0260	0,0473
30	0,0024	0,0103	0,0239	0,0379	0,0585
45	0,0032	0,0136	0,0320	0,0505	0,0765
60	0,0043	0,0172	0,0406	0,0634	0,0940
90	0,0066	0,0253	0,0579	0,0895	0,1330

Tabelle XVIb

Molare Leitfähigkeit von Kaliummyristatlösungen.

Temp. Grad	Konzentration 0,054 n	0,216 n	0,431 n	0,65 n	1,035 n
20	35,7	32,9	36,6	38,7	45,1
30	47,7	46,3	53,7	56,7	54,9
45	57,9	61,4	72,3	75,9	72,0
60	77,1	78,0	92,3	95,8	89,0
90	121,3	117,1	134,4	138	128,5

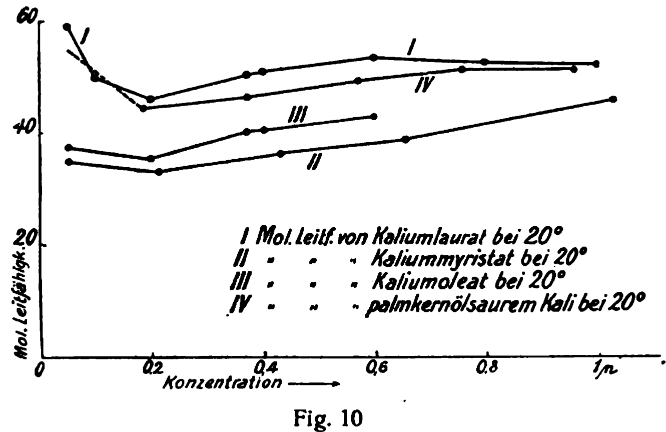


Fig. 10

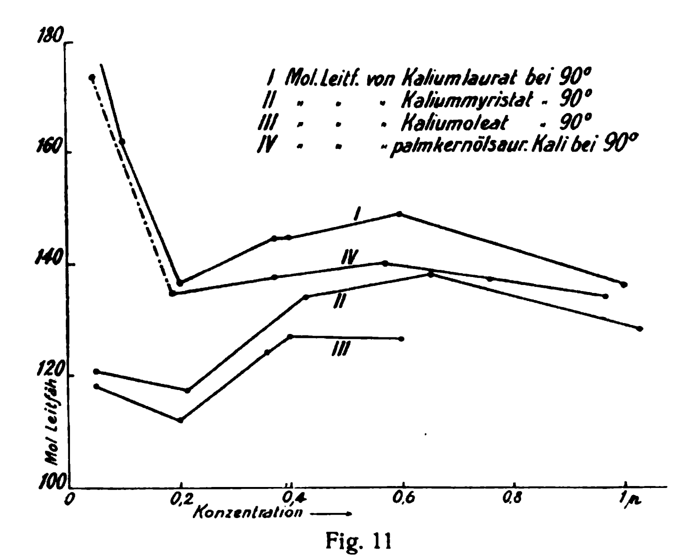


Fig. 11

Tabelle XVIIa

Spezifische Leitfähigkeit von Kaliumoleatlösungen.

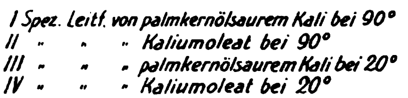
Temp. Grad	Konzentration 0,0518 n	0,2 n	0,375 n	0,4 n	0,6 n
20	0,0019	0,0071	0,0150	0,0162	0,0256
30	0,0024	0,0091		0,0203	
45	0,0032	0,0121	0,0254	0,0275	0,0424
60	0,0042	0,0154	0,0326	0,0350	0,0531
90	0,0061	0,0224	0,0465	0,0506	0,0757

Tabelle XVIIb
Molare Leitfähigkeit von Kaliumoleatlösungen.

Temp. Grad	Konzentration 0,0518 n	0,2 n	0,375 n	0,4 n	0,6 n
20	37,1	35,5	39,9	40,5	42,6
45	61,0	60,4	67,7	68,8	70,7
60	80,3	77,0	86,3	87,5	88,6
90	118	112	124	126,5	126,2

Tabelle XVIIIa
Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen von palmkernölsaurem Kali.

Temp. Grad	Konzentration 0,19 n	0,38 n	0,57 n	0,76 n	0,966 n
20	0,0084	0,0175	0,0277	0,0377	0,0481
30	0,0103	0,0221		0,0467	
45	0,0139	0,0294	0,0450	0,0610	0,0769
60	0,0175	0,0372	0,0556	0,0751	0,0957
90	0,0257	0,0523	0,0796	0,1041	0,1295



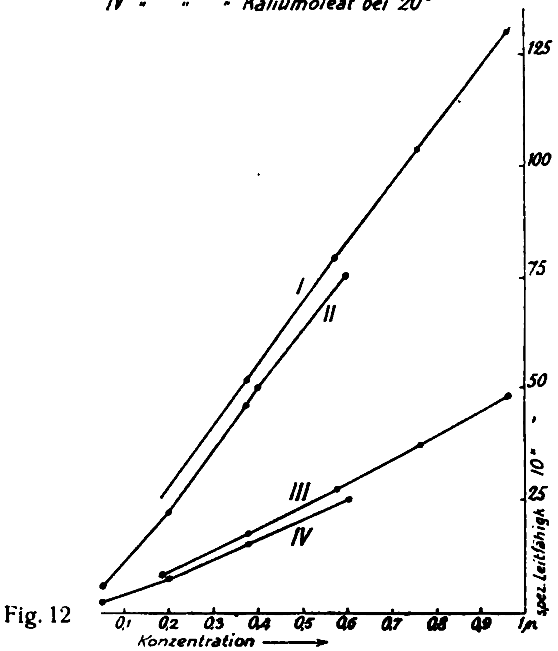


Fig. 12

Tabelle XVIIIb
Molare Leitfähigkeit der Lösungen von palmkernölsaurem Kali.

Temp.	Konzentration				
Grad	0,19 n	0,38 n	0,57 n	0,76 n	0,966 n
20	44,3	46,0	48,7	49,7	49,8
45	73,0	77,4	79,1	80,4	79,6
60	92,0	95,8	97,7	98,9	99,0
90	135,3	137,6	140,0	137,0	134,1

Aus diesen Tabellen ergibt sich als augenfällige Tatsache, daß die Leitfähigkeiten der verschiedenen fettsauren Salze auch nicht annähernd in dem Umfange von einander differieren, wie die Viskositäten. Zum Beispiel ist in 0,375 normaler Konzentration das Leitvermögen des Oleats nur etwa 20 Proz. kleiner, als dasjenige des Laurats, obwohl die Viskosität des Oleats mehr als doppelt so groß ist, als diejenige des Laurats. Noch augenfälliger ist die Erscheinung bei einer 0,6 normalen Konzentration, bei welcher die Leitfähigkeit des Oleats nur wenig über 20 Proz. kleiner ist, als die des Laurats, trotzdem die Viskosität einen mehrere hundert Mal so großen Betrag hat. Da im allgemeinen ein Anwachsen der Viskosität eine Abnahme der Leitfähigkeit von gleicher Größenordnung zu bewirken pflegt, so wird durch das beobachtete Verhalten wahrscheinlich gemacht, daß die in Seifenlösungen auftretenden hohen Viskositäten auf eine andere Ursache zurückzuführen sind, als etwa die Viskositätserhöhung, welche Wasser durch den Zusatz zäher Stoffe, z. B. Glyzerin, erfährt.

Auch das Verhalten der Leitfähigkeit bei Abkühlung läßt in jenen Gebieten, in welchen ein rapides Anwachsen der Viskosität stattfindet, keine Unstätigkeit oder sprungweise Abnahme des Leitvermögens erkennen. Zum Beispiel fällt bei der 0,6 normalen Kaliumoleatlösung bei Abkühlung von 90 auf 20° das Leitvermögen[1]) auf den dritten Teil seines Wertes, während die Viskosität auf das vierhundertfache ansteigt. Diese Art der Gelatinierung ist offenbar prinzipiell verschieden von jenem Vorgang, welchen verschiedene Autoren an den Natriumsalzen fester Fettsäuren beobachtet haben. Mc. Bain, E. C. Cornish und R. C. Bowden (l. c.) berichten z. B., daß eine 0,05 normale Lösung von Natriummyristat bei 25° bei halbstündigem Stehen erstarrt, und daß dabei die Leitfähigkeit auf weniger, als die Hälfte ihres Anfangs-

[1]) Vgl. Kurventafel Fig. 8 und 9[1].

wertes herunterfällt. L. Kahlenberg und O. Schreiner[1]) fanden ein ähnliches Verhalten für eine 1/8 normale Kaliumstearatlösung bei 25°. Dieselbe ging beim Stehen in eine „Gelatine" über, wobei der Widerstand auf den zehnfachen Betrag stieg. Es unterliegt keinem Zweifel, daß es sich bei diesen Erstarrungsvorgängen von Salzen fester Fettsäuren unter starker Leitfähigkeitsabnahme um einen richtigen Kristallisationsprozeß mit Ausscheidung gelösten Salzes aus der Lösung handelt.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind recht beträchtlich. Das Verhalten der untersuchten Kalisalze stimmt in dieser Beziehung überein mit dem von Mc. Bain und seinen Mitarbeitern (l. c.) untersuchten Verhalten des Natriummyristats. Auch die Größenordnung ist die gleiche. Einen direkten Vergleich mit den Zahlen von Mc. Bain gestatten nur die Messungen bei 60°, da der genannte Autor bei 45 und 20° nicht gemessen hat. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von myristinsaurem Kali bei 90 und 60° beträgt nun bei der verdünntesten untersuchten Lösung (0,054 normal) : 1,53, bei der konzentriertesten der gemessenen Lösungen (1,035 normal) : 1,41. Letzterer Wert findet sich auch bei der 0,649 normalen Lösung während bei der 0,216 normalen Lösung der Wert 1,47 gefunden wird.

Anscheinend wächst also der Koeffizient mit der Verdünnung. Mc. Bain findet für normales Na-Myristat 1,498, für 0,05 normales 1,599. Seine absoluten Werte sind etwas höher, als die beim Kaliumsalz gefundenen, wachsen aber ebenfalls mit der Verdünnung. Eine Feststellung des Verhältnisses der Leitfähigkeiten von 90 und 20° gibt keine maßgeblichen Zahlen, weil bei 20° die Myristatlösungen bereits durch Ausscheidungen von kristallinischer Beschaffenheit (saure Seife) getrübt sind. Diese Ausscheidungen bewirken eine Leitfähigkeitsabnahme, welche zu einem abnorm hohen Werte des Temperaturverhältnisses führt. Dieser Wert beträgt im Durchschnitt mehr als 3, bei der konzentriertesten Lösung, bei welcher die Hydrolyse am schwächsten ist und deshalb die Störung einen geringen Umfang annimmt, fällt er auf 2,8. Diese Veränderung der Myristatlösungen von 20° ist ein allmählich verlaufender Vorgang, die mitgeteilten Leitfähigkeitswerte bei 20° sollen deshalb nicht als definitive Endwerte betrachtet werden, sondern nur ein angenähertes Bild der bei dieser Temperatur vorhandenen Leitfähigkeit geben. Das gleiche gilt übrigens

[1]) L. Kahlenberg und O. Schreiner, Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 552 (1898).



auch für die bei dieser Temperatur bestimmten Viskositätswerte des myristinsauren Kalis.

Die folgende kleine Tabelle faßt die Verhältniszahlen der Leitfähigkeiten von Kaliumoleat und Kaliumlaurat zusammen. Unter V 90/60 ist beispielsweise zu verstehen das Verhältnis der Leitfähigkeit bei 90° zur Leitfähigkeit bei 60°.

Tabelle XIX

Kaliumlaurat.

Normalität	0,05	0,2	0,375	0,6	1,0
V 90/60	1,54	1.45	1,41	1,40	1,37
V 90/45	2,00	1,84	1,77	1,68	1,71
V 90/20	3,23	3,04	2,90	2,77	2,61

Kaliumoleat.

Normalität	0,05	0,2	0,375	0,6
V 90/60	1,46	1,45	1,43	1,43
V 90/45	1,93	1,85	1,83	1,78
V 90/20	3,18	3,14	3,10	2,96

Die Werte für V 90/20 von Kaliumlaurat zeigen ein abnormes Ansteigen mit der Verdünnung, welches auf hydrolytisch bedingte Abscheidung von saurer Seife zurückzuführen ist. Die Erscheinung ist weniger deutlich, als beim Myristat, weil die Laurate offenbar schwächer hydrolytisch gespalten sind, als die Myristate, und verrät sich äußerlich nur durch schwache Trübung der Lösungen.

Die gefundenen Temperaturkoeffizienten sind erheblich größer, als bei normalen Elektrolyten. Aus Messungen von F. Goldschmidt und L. Weißmann (l. c.) berechnet sich für eine etwa normale Kalilauge: für V 90/60 ca. 1,31, für V 90/45 1,54, für V 90/20 2,22.

Der Verlauf der molaren Leitfähigkeiten weicht ebenfalls von der Norm ab[1]). Bereits Mc. Bain und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Natriumsalze der höheren Fettsäuren ein abnormes Verhalten zeigen. Während die molare Leitfähigkeit eines normalen Salzes in einer stetigen, gegen die Achse der Lösungsvolumina gekrümmten Kurve mit zunehmender Verdünnung ansteigt, wie dies z. B. die Kurve des Natriumazetates zeigt, steigt die Kurve des Natriumlaurats und des Natriummyristats zunächst ziemlich steil an, erfährt aber dann eine Knickung, hinter welcher der Anstieg wesentlich flacher wird. Beim Myristat ist diese Linie bereits schwach konvex gegen die Volumen-

[1]) Vgl. Kurventafel Fig. 10 und 11[1].

achse ausgebogen, zeigt also die Andeutung eines Maximums. Vollkommen deutlich wird dieses Maximum beim Natriumpalmitat und beim Natriumstearat. Nach Durchlaufen eines Minimums steigt die Leitfähigkeitskurve dieser Salze dann bei weiterer Verdünnung fast gradlinig an. Bereits F. Goldschmidt und L. Weißmann haben am palmkernölsauren Kali gezeigt, daß auch hier ein Maximum der Leitfähigkeitskurve existiert, welches sogar ausgeprägter, als beim Natriumlaurat, ist. Die oben mitgeteilten Versuche bestätigen innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes diesen Befund am palmkernölsauren Kali und dehnen ihn auf reines Kaliumlaurat aus. Die durch das Maximum bedingte Ausbiegung der Kurve ist wesentlich flacher bei niedriger Temperatur, als bei 90°. Auch beim Kaliummyristat finden wir den abnormen Verlauf der Leitfähigkeiten: die Leitfähigkeit fällt mit steigender Konzentration ab, steigt mit weiterem Wachsen der Konzentration beträchtlich an und nimmt bei der konzentriertesten Lösung wieder ab. Analog ist der Verlauf beim Kaliumoleat. Bei diesem Salz wurden die Untersuchungen nur bis zu einer Konzentration von 0,6 normal ausgedehnt, weil die Herstellung konzentrierterer Lösungen im kleinen bei den vorhandenen Hilfsmitteln zu bedeutende Schwierigkeiten verursacht hätte. Der Verlauf der Kurve läßt es als sicher erscheinen, daß auch hier ein Maximum besteht. Ein Versuch, eine normale Kaliumoleatlösung herzustellen und deren Leitfähigkeit zu bestimmen gab ein Resultat, welches lediglich qualitativ verwertbar ist. Bei dieser höchst viskosen Seife mußte die Auflösung der Fettsäure in der Kalilauge im Meßkölbchen durch Rühren mit einem Glasstabe gefördert werden, weil sonst eine gleichmäßige Verteilung nicht zu erzielen war. Hierdurch traten Substanzverluste ein, so daß die Konzentration nicht genau stimmte. Auch das luftblasenfreie Einfüllen der zähen Masse in das Leitfähigkeitsgefäß bereitete Schwierigkeiten. Immerhin ist die Größenordnung der gefundenen molaren Leitfähigkeit, welche zu etwa 90 bestimmt wurde, als zutreffend zu erachten, und der Versuch beweist, daß die molare Leitfähigkeit tatsächlich ein Maximum durchläuft.

Zur Erklärung der abnormen Gestalt der Seifenleitfähigkeitskurven sagen Mc. Bain und W. E. Taylor[1]: „Die sehr verdünnten Palmitatlösungen sind stark hydrolysiert, sie sind nicht einmal homogen. Der Niederschlag besteht aus einem Zwischending zwischen Natriumpalmitat und saurem Natriumpalmitat, d. h. entweder ein Gemisch von diesen

[1]) Mc. Bain und W. E. Taylor, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 206 (1911).

oder saurem Natriumpalmitat mit von ihm sorbiertem Natriumhydroxyd bzw. Palmitat. In 0,01 normaler Lösung ist der Niederschlag grob und flockig, mit Zunahme der Konzentration wird er kolloid suspendiert, so daß eine 0,2 normale Lösung etwas opaleszent, eine 0,5 normale schon vollkommen klar erscheint.

Aber die Sorptionsfähigkeit des Kolloids wird sich mit dem Dispersitätsgrad ändern und das saure Natriumpalmitat wird auf diese Weise weniger Natriumhydroxyd aufnehmen können. Daneben läuft auch der chemische Prozeß des Verbrauchs des Natriumhydroxyds, um Natriumpalmitat zu bilden, und dieses wird gerade in den stärksten Lösungen am größten sein. Also kann sehr wohl das Gesamtresultat sein, daß die molare Leitfähigkeit zuerst durch ein Minimum und dann durch ein Maximum geht."

Die Richtigkeit dieser Hypothese muß noch bewiesen werden durch Untersuchungen quantitativer Art über die Hydrolyse der Seifenlösungen. In einer Diskussionsbemerkung hat Mc. Bain[1]) vor kurzem das Ergebnis eines bisher noch nicht publizierten Versuches mitgeteilt, laut welchem in einer normalen Natriumpalmitatlösung die Hydroxylionenkonzentration höchstens einige tausendstel normal beträgt. Dieser neueste Befund entkräftet eine Bemerkung der früheren Arbeit (S. 207), in welcher gesagt wird, daß die Seifen in stärkster Lösung noch immer wesentlich hydrolysiert sind. Dieser Schluß wird an jener Stelle damit begründet, daß die Leitfähigkeit einer Mischung, welche ein Mol Palmitat und ein Mol Natriumhydroxyd im Liter enthält, geringer ist, als die Leitfähigkeit reiner Lauge. In einer Fußnote wird ausdrücklich bemerkt, daß der etwaige mechanische Effekt des beigemischten Kolloids vernachlässigt wurde. Die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Versuche sprechen im Gegensatz hierzu dafür, daß ein derartiger Effekt des Seifenkolloids sehr ins Gewicht fällt. Letzterer Schluß erhält eine besondere Stütze dadurch, daß auch bei hinreichendem Pottaschezusatz zu einer Seife die Leitfähigkeit unter diejenige der reinen Pottasche sinkt, und daß ferner nach Versuchen von F. Goldschmidt und L. Weißmann das Verhalten einer Mischung von Seife und Clorkali bei steigendem Chlorkalizusatz einen Gang aufweist, welcher auf einen gleichen Endzustand hinzuzielen scheint. Bei Pottasche und Chlorkali kann aber eine Zurückführung auf Beeinflußung der Seifenhydrolyse nicht stattfinden.

[1]) Mc. Bain, Koll.-Zeitschr. 12, 257 (1913).



Die Leitfähigkeit der gemischten Lösungen von Seife und Elektrolyt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Messungen der Leitfähigkeiten verschiedener Seifenlösungen mit stetig steigendem Zusatz von KOH, sowie eine Serie von palmkernölsaurem Kali mit Pottasche.

Tabelle XX

Spezifische Leitfähigkeit von 0,375 normalen Kaliumlauratlösungen mit KOH-Zusatz.

Temp. Grad	Konzentration							
	neutral	0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,8 n	1 n	1,3 n	1,6 n
20	0,0187	0,0475	0,0763	0,1131	0,1614	0,1887	0,2289	0,2679
45	0,0308	0,0724	0,1153	0,1659	0,2373	0,2802	0,3278	0,3971
60	0,0386	0,0875	0,1366	0,1979	0,2812	0,3317	0,3925	0,4688
90	0,0545	0,1158	0,1780	0,2555	0,3637	0,4321	0,5227	0,6120

Tabelle XXI

Spezifische Leitfähigkeit von 0,375 normaler Kaliumoleatlösung mit KOH-Zusatz.

Temp. Grad	Konzentration KOH					
	neutral	0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,15 n	0,3 n
20	0,0161	0,0178	0,0240	0,0343	0,0433	0,0690
45	0,0273	0,0230	0,0389	0,0529	0,0658	0,1040
60	0,0345	0,0376	0,0485	0,0650	0,0797	0,1235
90	0,0483	0,0525	0,0669	0,0878	0,1061	0,1610

Tabelle XXII

Spezifische Leitfähigkeit von 0,6 normaler Kaliumoleatlösung mit KOH-Zusatz.

Temp. Grad	Konzentration KOH				
	neutral	0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,15 n
20	0,0256	0,0279	0,0323	0,0426	0,0489
45	0,0424	0,0459	0,0521	0,0658	0,0751
60	0,0531	0,0583	0,0653	0,0798	0,0915
90	0,0757	0,0813	0,0893	0,1096	0,1229

Tabelle XXIII

Spezifische Leitfähigkeit einer Lösung von 0,1875 Mol Kaliumlaurat + 0,1875 Kaliumoleat pro Liter mit Zusatz von Kalilauge.

Temp. Grad	Konzentration KOH neutral	0,05 n	0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,65 n	0,85 n	1,3 n
20	0,0168	0,0260	0,0460	0,0749	0,1097	0,1340	0,1647	0,2271
45	0,0280	0,0406	0,0698	0,1120	0,1632	0,1986	0,2406	0,3331
60	0,0345	0,0544	0,0848	0,1324	0,1924	0,2333	0,2859	0,3958
90	0,0496	0,0696	0,1136	0,1737	0,2523	0,3049	0,3707	0,5109

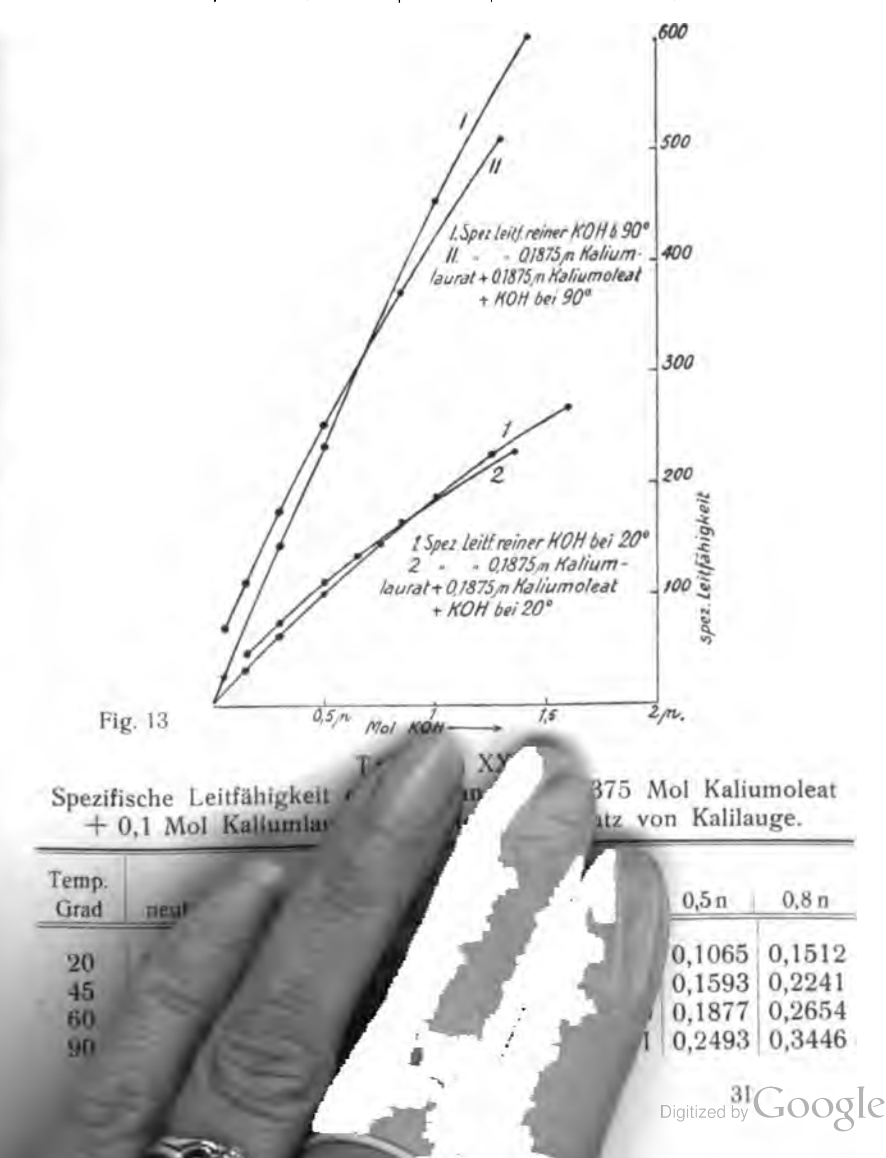


Fig. 13

Spezifische Leitfähigkeit [illegible] 375 Mol Kaliumoleat + 0,1 Mol Kaliumla[illegible] [illegible]atz von Kalilauge.

Temp. Grad	neu[illegible]	[illegible]	0,5 n	0,8 n
20	[illegible]	[illegible]	0,1065	0,1512
45	[illegible]	[illegible]	0,1593	0,2241
60	[illegible]	[illegible]	0,1877	0,2654
90	[illegible]	[illegible]	0,2493	0,3446

Tabelle XXV

Spezifische Leitfähigkeit von 0,561 normal palmkernölsaurem Kali mit Zusatz von Kalilauge.

Temp. Grad	Konzentration KOH 0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,75 n	0,85 n	1 n	1,25 n	1,5 n
20	0,0521	0,0778	0,1102	0,1470	0,1655	0,1756	0,2112	0,2406
30	0,0619	0,0931	0,1307	0,1703	0,1980	0,2076		
45	0,0793	0,1159	0,1619	0,2136	0,2528	0,2603	0,3124	0,3537
60	0,0958	0,1406	0,1931	0,2523	0,2941	0,3111	0,3740	0,4272
90	0,1288	0,1848	0,2544	0,3325	0,3833	0,4003	0,4884	0,5554

Tabelle XXVI

Spezifische und molare Leitfähigkeit von KOH bei 20°
(nach Kohlrausch-Holborn).

	Konzentration KOH 0,15 n	0,3 n	0,5 n	0,75 n	0,85 n	1 n	1,25 n	1,5 n
Mol Leit.	213,2	206,8	200,8	194,1	191,6	187,4	181,6	175,3
Spez. Leit.	0,0320	0,0620	0,1004	0,1456	0,1629	0,1874	0,2270	0,2630

Tabelle XXVII

Leitfähigkeit von 0,561 normalem palmkernölsaurem Kali mit Pottaschenzusatz.

Temp. Grad	Konzentration K_2CO_3 neutral	0,142 n	0,427 n	0,997 n	1,708 n	1,993 n	2,5 n
20	0,0272	0,0386	0,0548	0,0906	0,1201	0,1325	0,1587
30	0,0341	0,0472	0,0714	0,1081			0,1887
45	0,0439	0,0689	0,0905	0,1378	0,1829	0,2005	0,2396
60	0,0544	0,0759	0,1116	0,1686	0,2223	0,2428	0,2917
90	0,0763	0,1029	0,1504	0,2261	0,3024	0,3239	0,3925

Tabelle XXVIII

Leitfähigkeit von Pottaschelösungen bei 20°,
verglichen mit seifehaltigen Pottaschelösungen gleicher Konzentration.

	Konzentration K_2CO_3 0,1424 n	0,427 n	0,997 n	1,708 n	1,993 n	2,5 n
I. Temp. 20°	0,0139	0,0366	0,0761	0,1191	0,1339	0,1598
II. „ 20°	0,0386	0,0584	0,0906	0,1201	0,1325	0,1587

I bezieht sich auf reine K_2CO_3 (Konzentration bei 90° eingestellt).
II bezieht sich auf K_2CO_3 + Seife.

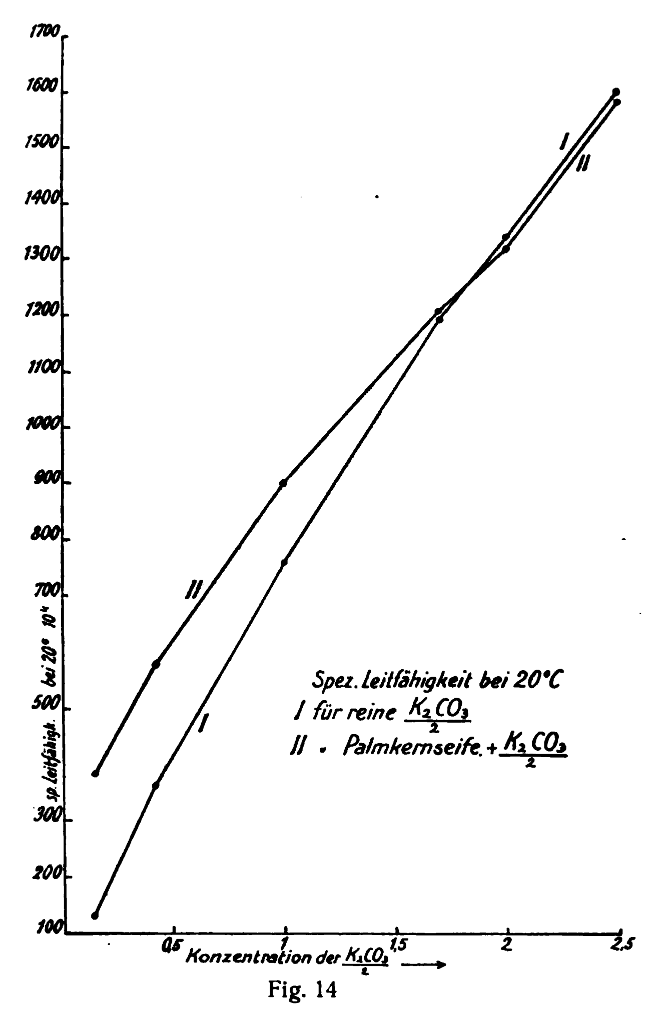


Fig. 14

Alle diese Versuche zeigen, daß die Leitfähigkeit eines Gemisches von Seife und Elektrolyt selbst bei geringer Konzentration des zugesetzten Elektrolyten kleiner ist, als die Summe der Leitfähigkeiten der Bestandteile. An sich wäre dies nicht verwunderlich, weil man annehmen darf, daß die Seifen nur mittelstarke Elektrolyte sind, welche bei Zusatz eines starken Elektrolyten mit gleichem Kation einen Dissoziationsrückgang erleiden. Auch die hydrolytische Dissoziation wird durch einen Zusatz von KOH beeinflußt. Nehmen wir an, daß bei der Hydrolyse der Seife lediglich nicht leitende abgespaltene Fettsäure und Kaliumhydroxyd entstehen, daß also das hochmolekulare und

somit langsam wandernde Fettsäureanion lediglich durch das schnellwandernde Hydroxylion ersetzt wird, so leuchtet ein, daß die hydrolysierte Lösung besser leiten muß, als eine gleichkonzentrierte ungespaltene Lösung. Eine Komplikation kann allerdings dadurch eintreten, daß die hydrolytisch abgespaltene Fettsäure mit neutraler Seife einen unlöslichen Komplex bildet, wodurch der Lösung Seife entzogen wird, welche dadurch für die Elektrizitätsleitung ausscheidet. Ein derartiger Vorgang scheint allerdings bei höheren Temperaturen nicht stattzufinden, und erst bei einer Temperatur einzusetzen, welche um so tiefer liegt, je niedriger der Schmelzpunkt der in der Seife enthaltenen Fettsäure ist[1]). Für die hier angeführten Versuche dürfte diese Komplikation im allgemeinen nicht in Frage kommen.

Die erwähnten Ursachen für einen Leitfähigkeitsrückgang der Seife sind aber nicht ausreichend, um die Tatsache zu erklären, daß bei hinreichend großem Elektrolytzusatz die Eigenleitfähigkeit der Seife ganz verschwindet. Die Kurve der spezifischen Leitfähigkeiten des Gemisches nähert sich in stetiger Weise der Leitfähigkeitskurve des seifenfreien Elektrolyten und schneidet dieselbe schließlich, so daß bei hinreichend hohen Elektrolytkonzentrationen die Leitfähigkeit der Mischung nicht unwesentlich unterhalb derjenigen des reinen Elektrolyten liegt[2]). Diese Tatsache beweist, daß durch die Seife die Leitfähigkeit des Zusatzelektrolyten selbst affiziert wird, daß also ein Verbrauch an KOH eintritt, welches dem Elektrizitätstransport entzogen wird. Da diese Erscheinung besonders augenfällig in jenen Gebieten der KOH-Konzentration auftritt, in welchen die Seife durch den Zusatz eine starke Viskositätszunahme erfährt und gelatinierbar wird, d. h. also das typische Verhalten eines hydrophilen Kolloids annimmt, so liegt der Gedanke nahe, den starken Leitfähigkeitsrückgang mit der zunehmenden „Kolloidnatur“ der Seife in Beziehung zu setzen. Diese Kolloidnatur kann sich in zwei Richtungen geltend machen, nämlich in einer Aufnahme von KOH durch Sorption und in einer Quellung der Seifenmizellen, welch letztere Annahme mit dem starken Anstieg der Viskosität im Einklang steht. Eine derartige Quellung würde den für den Ionentransport verfügbaren freien Querschnitt des Lösungsmittels beeinträchtigen und dadurch eine Widerstandserhöhung bedingen.

Der Gang der Zahlen in den einzelnen Tabellen zeigt, daß je nach der Natur der Fettsäure die Kalikonzentration, bei welcher die

[1]) Vgl. F. Krafft und Wiglow, Ber. 28, 2566 (1895).

[2]) Vgl. Kurventafel Fig. 13 und 14.



Leitfähigkeit des Gemisches gleich der des reinen KOH wird, bei welcher also keine Eigenleitfähigkeit der Seife mehr wahrnehmbar ist, verschieden ist. Beim reinen Kaliumlaurat liegt diese Konzentration etwas oberhalb 1 n. Für Kaliumoleat derselben Konzentration (0,375 n) liegt dieser Wert, wie sich aus den gemessenen Zahlen extrapolieren läßt, in der Gegend von 0,5 normal. Für ein äquimolekulares Gemisch von Laurat und Oleat nähert sich die Konzentration, bei welcher die Leitfähigkeitskurve diejenige der reinen Kalilauge schneidet, der für reines Kaliumlaurat geltenden an, sie liegt etwas über 1 n. Bereits der Zusatz von 0,1 Mol Laurat zu 0,375 Mol Oleat genügt, um die Konzentration, bei welcher Ueberschneidung der Kurve stattfindet, erheblich zu erhöhen. Diese Konzentration liegt bei etwa 0,8 normal. Die Versuche mit einer Mischung von palmkernölsaurem Kali und Pottasche (Tabelle XXVIII) zeigen, daß hier die Ueberschneidung mit der Pottaschekurve etwa bei 1,8 äquivalent normal stattfindet. Ein Vergleich mit den Zahlen der Tabelle XXV und XXVI zeigt, daß bei Verwendung von KOH die Ueberschneidung bereits unterhalb 1 n stattfindet. Es zeigt sich also ein Parallelismus im Verhältnis der Wirksamkeiten von Pottasche und KOH auf Viskosität und Leitfähigkeit der Seife. Vergleicht man statt äquivalenter Konzentration äquimolare Konzentration, so verschiebt sich das Bild zugunsten der Pottasche.

Zu bemerken ist, daß die Viskosität schlechthin kein Maß der „Kolloidnatur" ist, von welcher oben die Rede war. In einer Kaliumlauratlösung, welche 1,6 Mol KOH enthält und welche schlechter leitet, als reine Kalilauge, ist die Viskosität erheblich kleiner, als diejenige einer Kaliumoleatlösung von gleicher Seifenkonzentration, welche in bezug auf KOH 0,3 normal ist. Trotzdem zeigt letztere noch eine ganz deutliche Eigenleitfähigkeit der Seife.

Ein deutlicher Beweis dafür, daß durch progressive KOH-Zusätze die Seife beim Elektrizitätstransport ausgeschaltet wird und dieser schließlich vom KOH allein besorgt wird, ist die Tatsache, daß die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit des Gemisches mit steigendem Kalizusatz von den bei reinen Seifen konstatierten hohen Werten abfallen zu jenem Werte, welcher für reine Kalilauge kennzeichnend ist. Nach Messungen von Goldschmidt und Weißmann (l. c.) ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten von normaler Kalilauge von 90 und 20° 2,22. Für eine 1,4 normale bzw. 0,15 normale Kalilauge lauten die Zahlen 2,20 bzw. 2,23. Aus den Zahlen der Tabelle XX erkennt man nun, daß bei einer Konzentration von 0,15 n KOH das

Verhältnis 2,44 wird, also noch immer größer, als bei reinem KOH, ist, jedoch beträchtlich kleiner, als bei KOH-freier Seife. Bei einer KOH-Konzentration von 1,3 normal ist aber der Wert auf 2,20 gefallen, d. h. auf den für reine Kalilauge geltenden Wert. Analoge Berechnungen an den Zahlen der Tabelle VIII (Kaliumoleat) zeigen, daß bei 0,05 normal KOH das Verhältnis 2,78 ist, hingegen bei 0,3 normal KOH = 2,33, welcher Wert dem für reine Kalilauge geltenden bereits nahe kommt.

Die Leitfähigkeit von Gemischen von Kaliumlaurat und Kaliumoleat.

Die folgende kleine Tabelle enthält die Leitfähigkeiten zweier Gemische, welche beide 0,2 Mol Kaliumlaurat pro Liter enthalten, während die Kaliumoleatkonzentration des einen 0,6, des anderen 0,4 normal ist. Unter „gefunden" sind die gefundenen Werte, unter „berechnet" die berechneten Werte angeführt, welche man erhält, wenn man die Einzelleitfähigkeiten summiert. Zu erwarten wäre, daß letztere Werte größer oder besten Falles gleich den gefundenen Werten sind, doch zeigen die Zahlen, daß das Gegenteil der Fall ist.

Tabelle XXIX

Temperatur Grad C	0,6 n K-Oleat gefunden	0,6 n K-Oleat berechnet	0,4 K-Oleat gefunden	0,4 K-Oleat berechnet
20	0,0363	0,0346	0,0285	0,0252
30	—	—	0,0355	0,0317
45	0,0589	0,0572	0,0459	0,0424
60	0,0737	0,0718	0,0577	0,0536
90	0,1035	0,1029	0,0812	0,0778

Es zeigt sich also, daß im Gegensatz zu einer Mischung von Seife und KOH, deren Leitfähigkeit hinter der Summe der Komponenten zurückbleibt, eine Mischung von Kaliumoleat und Kaliumlaurat besser leitet, als sich additiv berechnet. Auch ein Vergleich der ersten Kolumne von Tabelle XXIV mit der zweiten Kolumne von Tabelle XVa und der dritten Kolumne von XVIIa zeigt, daß eine Mischung von 0,375 Mol Kaliumoleat + 0,1 Mol Kaliumlaurat besser leitet, als sich auf Grund der Summierung der Einzelleitfähigkeiten der Bestandteile erwarten läßt. Die angeführten Zahlen zeigen, daß die Leitfähigkeitserhöhung bei 20° viel markanter ist, als bei 90°. Dieser Befund steht in Parallele mit der Tatsache, daß der Lauratzusatz bei 20° die Viskosität viel einschneidender beeinflußt, als bei 90°, worüber bereits oben gesprochen wurde. Bei 90° wird eine mäßige Zunahme der

Viskosität konstatiert, während bei 20° eine enorme Erniedrigung eintritt. Dieser Antagonismus der Wirkungen bei hoher und tiefer Temperatur kommt in den angeführten Versuchen nicht zum Ausdruck. Es sind aber durch Fräulein Dr. Alice Oelsner im chemischen Institut der Universität Breslau einige bisher nicht zum Abschluß gebrachte Versuche unternommen worden, von denen einer zeigt, daß auch dieser Fall realisiert werden kann. Bei einer Mischung von 0,4 Mol Kaliumoleat und 0,6 Mol Kaliumlaurat findet man bei 20° eine etwa vierprozentige Leitfähigkeitserhöhung, bei 90° eine Erniedrigung von gleicher Größenordnung.

Die vorliegenden Versuche bieten keine ausreichende Grundlage, um einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten und den beobachteten Erscheinungen herzustellen, es würde dies eine eingehende Spezialuntersuchung erfordern, bei welcher die Konzentrationen in verschiedenster Weise variiert werden. Jedenfalls geht aber aus den Versuchen so viel hervor, daß die Salze höherer Fettsäuren mit den Salzen niederer Fettsäuren in eine Wechselwirkung von einschneidender Bedeutung treten, und daß derartige Fettsäuregemische in ihrem Verhalten von der Additivität weit entfernt sind.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Die Messungen der Viskosität der untersuchten Seifen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur zeigen, daß im Verhalten des Kaliumlaurats einerseits, des Kaliumoleats anderseits weitgehende Unterschiede quantitativer Natur bestehen. Beim Kaliumoleat wächst die Viskosität mit steigender Konzentration erst allmählich, dann ganz rapide und enorm, und zwar bereits bei Konzentrationen von etwa ½ Mol pro Liter. Dieser Anstieg der Viskosität mit der Konzentration ist noch größer, als der von F. D. Farrow[1]) am Natriumpalmitat beobachtete. Gleichzeitig zeigen die Oleatlösungen bereits von etwa 0,4 normal ab einen hohen Temperaturkoeffizienten der Viskosität. Die konzentrierteren Lösungen entsprechen in ihren Eigenschaften durchaus den „Seifenleimen" des Technikers.

Im Gegensatz hierzu ist der Anstieg der Viskosität mit der Konzentration bei den Lauratlösungen ein sehr mäßiger und allmählicher, und selbst die bei den konzentrierteren Lösungen beobachteten Temperaturkoeffizienten sind von einer niedrigeren Größenordnung

[1]) Loc. cit.

als beim Oleat. Die Viskositätskurven des Laurats von 90° und 20° divergieren daher nur wenig, während sie beim Oleat schon bei mittleren Konzentrationen steil auseinanderlaufen.

Das Kaliummyristat steht in seinem Verhalten in der Mitte, nähert sich aber mehr dem Laurat an. Seine Lösungen zeigen bei etwa 0,8 normal einen stärkeren Viskositätsanstieg und einen wachsenden Temperaturkoeffizienten.

b) Das Verhalten des palmkernölsauren Kalis, dessen Hauptbestandteil das Kaliumlaurat ist, schließt sich dem Verhalten des reinen Kaliumlaurats eng an.

c) Der Zusatz kleiner Kaliumlauratmengen zu Kaliumoleat erhöht die Viskosität bei 90° um mäßige Beträge, während er bei 20° die Viskosität in erheblichem Maße herabsetzt. Der Temperaturkoeffizient der Viskosität derartiger gemischter Lösungen ist daher wesentlich kleiner, als derjenige reiner Kaliumoleatlösungen, was in besonders krasser Weise bei einigermaßen konzentrierten Oleatlösungen zutage tritt.

d) Ein Zusatz von KOH zu einer neutralen Seifenlösung wirkt in kleiner Konzentration viskositätserniedrigend, in größerer Konzentration viskositätserhöhend. Zur Erzielung entsprechender Effekte sind bei einer Oleatlösung erheblich geringere Mengen von KOH erforderlich, als bei einer Lauratlösung. Die Wirkung des KOH ist um so eingreifender, je konzentrierter die Oleatlösung ist. Ein äquimolares Gemisch von Kaliumoleat und Kaliumlaurat schließt sich auch im Verhalten gegen Kalilauge dem reinen Laurat eng an, und auch kleine Zusätze von Laurat nähern die Eigenschaften des Gemisches denjenigen des reinen Laurats weitgehend.

Die KOH-Wirkung verschiebt sich mit der Temperatur in der Weise, daß Konzentrationen, welche bei hoher Temperatur viskositätserniedrigend wirken, bei tiefer viskositätserhöhend wirken. Die kritische Konzentration des KOH, bei welcher dies in Erscheinung tritt, kann als „leimbildende“ Konzentration bezeichnet werden, weil an diesem Punkt eine Abkühlung der Lösung ein Leimigwerden bzw. beginnendes Gelatinieren bewirkt.

Der Temperaturkoeffizient der Viskosität wird durch kleine KOH-Zusätze erniedrigt, durch größere noch vor Erreichung der „kritischen Konzentration der Leimbildung“ erhöht. Der Temperaturkoeffizient ist bei Oleat sehr viel höher als bei Laurat, wird aber bereits durch kleine Lauratzusätze dem letzteren angenähert.

e) Das palmkernölsaure Kali wird durch KOH in seiner Viskosität etwa in gleichem Umfange beeinflußt, wie Kaliumlaurat.

f) Die Wirkung der Pottasche auf die Viskosität von palmkernölsaurem Kali ist erheblich schwächer als diejenige des KOH, wenn man Lösungen von gleicher Aequivalentkonzentration vergleicht. Bei Vergleich äquimolarer Lösungen tritt bei der Pottasche ein Einfluß von gleicher Größenordnung wie beim KOH zutage. Diese Tatsache berechtigt zu der Annahme, daß die Beeinflussung der Viskosität durch Elektrolytzusatz eine Anionenwirkung ist. Die Zahlen scheinen zu zeigen, daß das zweiwertige Karbonation aktiver ist, als das einwertige Hydroxylion.

Eine Erklärung für den eigentümlichen Verlauf der Viskositätskurven bei steigendem KOH-Zusatz steht noch aus. Es scheint nicht angängig, das eigenartige Minimum der Kurven mit einer Beeinflussung der elektrolytischen oder hydrolytischen Dissoziation der Seife in Beziehung zu setzen, denn einerseits wird der gleiche Effekt durch Pottasche oder Chlorkalium [1]) erzeugt, anderseits zeigen auch Kolloide, bei denen von elektrolytischer Dissoziation keine Rede sein kann, ein analoges Verhalten bei Elektrolytzusatz, z. B. das Eisenoxydsol [2]). Die Verhältnisse liegen bei den Kaliseifen offenbar anders als bei den Eiweißstoffen, bei welchen tatsächlich die Bildung von Eiweißionen bzw. Alkalisalz im Zusammenhang zu stehen scheinen mit einer beobachteten Viskositätsänderung [3]). Diese Aenderung ist keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Viskosität. In Parallele zu ihr steht das Verhalten von Ammoniakseifen bei NH_3-Zusatz, wie es F. Goldschmidt und L. Weißmann [4]) studiert haben.

g) Die Kurve der molaren Leitfähigkeiten verläuft bei sämtlichen untersuchten Seifen anomal und zeigt ähnliche Verhältnisse, wie sie von Mc. Bain und seinen Mitarbeitern [5]) bei Natronseifen beobachtet worden sind.

h) Ein Zusatz von KOH und K_2CO_3 erniedrigt die Leitfähigkeit sämtlicher untersuchten Seifen, die Leitfähigkeit des Gemisches strebt Werten zu, welche unterhalb der Leitfähigkeit des reinen Zusatzelektrolyten liegen. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der

---

[1]) Vgl. F. Goldschmidt und L. Weißmann, Zeitschr. f. El.-Chem. 1912, 389.

[2]) Vgl. H. W. Woudstra, Koll.-Zeitschr. 8, 80 (1911).

[3]) Vgl. O. Sackur, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 672 (1902).

[4]) Vgl. Koll.-Zeitschr. 12, 18 (1913).

[5]) L. c.

Mischungen fällt von dem für neutrale Seifen charakteristischen hohen Wert sukzessive zu Werten ab, wie sie für reine Kalilaugen kennzeichnend sind.

i) Die Leitfähigkeit einer Mischung von Kaliumlaurat und Kaliumoleat ist höher, als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Die Leitfähigkeitserhöhung ist ausgeprägter bei tiefen Temperaturen, als bei hohen Temperaturen. Diese Tatsache der Leitfähigkeitserhöhung läßt es als wahrscheinlich annehmen, daß in den gemischten Seifenlösungen nicht lediglich die normale gegenseitige Beeinflussung gleichioniger Elektrolyte stattfindet, sondern daß hier noch eine gegenseitige Beeinflussung vorliegt, über deren Natur an Hand des vorhandenen Materials sich noch keine Schlüsse ziehen lassen.

* * *

Für die Technik lehren die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung, daß eine Vorausberechnung des Verhaltens eines Fettansatzes aus dem Verhalten seiner Bestandteile auf additivem Wege nicht zulässig ist, daß vielmehr in Mischungen von Seifen verschiedenen Molekulargewichts komplizierte gegenseitige Einflüsse stattfinden, deren nähere Kenntnis erst durch Untersuchung zahlreicher Gemische mit mannigfach variierenden Konzentrationen der Bestandteile zu gewinnen sein dürfte.

* * *

Die vorstehende Untersuchung wurde während des Sommersemesters 1912, Wintersemesters 1912/13 und des Sommersemesters 1913 im Chemischen Institut der Universität Breslau auf Anregung von Herrn Dr. Franz Goldschmidt ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit bestens danke.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.

Autoren-Register

zu „Kolloidchemische Beihefte“, Band V, (1913 – 1914)

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

(ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT)

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD

Privatdozent an der Universität Leipzig

BAND V HEFT 11—12

INHALT:

DRESDEN und LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1914

Ausgegeben am 15. Mai 1914

Verzeichnis der bis jetzt in den „Kolloidchemischen Beiheften" erschienenen Arbeiten.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.

